

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 2 日
Date of Application:

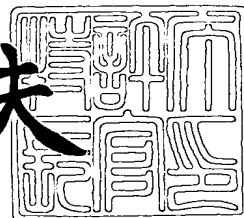
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 9 0 5 4 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 9 0 5 4 9]

出 願 人 日 亜 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 2 6 5 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 190022

【提出日】 平成15年 7月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

【氏名】 長濱 慎一

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

【氏名】 佐野 雅彦

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

【氏名】 柳本 友弥

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

【氏名】 坂本 恵司

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

【氏名】 山本 正司

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

【氏名】 森田 大介

【特許出願人】

【識別番号】 000226057

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0

【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074354

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊栖 康弘

【代理人】

【識別番号】 100091465

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 久夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-198761

【出願日】 平成14年 7月 8日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-218199

【出願日】 平成14年 7月26日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-276309

【出願日】 平成14年 9月20日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 4919

【出願日】 平成15年 1月10日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010526

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0308851

【包括委任状番号】 9714020

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化物半導体素子の製造方法及び窒化物半導体素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 対向する二つの主面を有する基板の一方の主面上に、少なくとも、1層以上の p 型窒化物半導体層と、 $Al_aIn_bGa_{1-a-b}N$ ($0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b \leq 1$) から成る井戸層と $Al_cIn_dGa_{1-c-d}N$ ($0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c + d \leq 1$) から成る障壁層とを少なくとも含む量子井戸構造を有する活性層と、1層以上の n 型窒化物半導体層と、を有する窒化物半導体素子の製造方法であって、

対向する二つの主面を有し、前記 n 型及び p 型窒化物半導体層よりも大きな熱膨張係数を有する成長用基板の一方の主面上に、少なくとも、n 型窒化物半導体層と、活性層と、p 型窒化物半導体層と、を成長させて接合用積層体を形成し、

前記 p 型窒化物半導体層の上に1層以上の金属層から成る第1の接合層を設ける一方、対向する二つの主面を有し、前記 n 型及び p 型窒化物半導体層よりも大きく、かつ前記成長用基板と同じか小さい熱膨張係数を有する基板の一方の主面上に1層以上の金属層から成る第2の接合層を設け、第1の接合層と第2の接合層とを対向させて、接合用積層体と前記基板とを加熱圧接して接合し、

前記接合用積層体の成長用基板を除去する窒化物半導体素子の製造方法。

【請求項 2】 前記基板が、導電性であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体素子の製造方法。

【請求項 3】 前記成長用基板が、絶縁性であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の窒化物半導体素子の製造方法。

【請求項 4】 前記第1の接合層が、前記 p 型窒化物半導体層に接して形成されたオーミック電極層を有する請求項 1 乃至 3 のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 5】 前記第1の接合層と前記第2の接合層が、それぞれ第1の共晶形成層と第2の共晶形成層を有し、接合時には、第1及び第2の共晶形成層を構成する金属が互いに拡散して共晶を形成する請求項 1 乃至 4 のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 6】 前記成長用基板の一方の主面に接して、 $Ga_eAl_{1-e}N$ ($0 < e \leq 1$) から成るバッファ層と、アンドープの GaN 及び n 型不純物をドーピングした GaN のいずれかから成る高温成長層と、を含む下地層を設ける請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】 前記成長用基板を除去後、前記バッファ層及び高温成長層を除去する請求項 6 記載の製造方法。

【請求項 8】 対向する二つの主面を有する基板の一方の主面上に、少なくとも、1 層以上の p 型窒化物半導体層と、 $Al_aIn_bGa_{1-a-b}N$ ($0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b \leq 1$) から成る井戸層と $Al_cIn_dGa_{1-c-d}N$ ($0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c + d \leq 1$) から成る障壁層とを少なくとも含む量子井戸構造を有する活性層と、1 層以上の n 型窒化物半導体層と、を有する窒化物半導体素子の製造方法であって、

対向する二つの主面を有する成長用基板の一方の主面上に、前記活性層の発光を自己吸収する窒化物半導体を含んだ下地層を成長し、

前記下地層の上に、少なくとも、前記 n 型窒化物半導体層と、活性層と、 p 型窒化物半導体層とを成長し、

前記 p 型窒化物半導体層の上に、前記基板を接合し、

前記成長用基板と前記下地層とを除去する窒化物半導体素子の製造方法。

【請求項 9】 前記活性層の発光波長が 380 nm 以下であり、前記下地層が GaN を含むことを特徴とする請求項 8 に記載の窒化物半導体素子の製造方法。

【請求項 10】 前記井戸層及び障壁層が、それぞれ、 $Al_aIn_bGa_{1-a-b}N$ ($0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $a + b < 1$) と、 $Al_cIn_dGa_{1-c-d}N$ ($0 < c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c + d < 1$) とであり、かつ前記 n 型窒化物半導体が Al を含む請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 11】 前記成長用基板の他方の主面の全面に電磁波を照射して成長用基板を除去する請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 12】 前記窒化物半導体素子の表面の少なくとも一部に、蛍光物質を含有するコーティング層を形成する請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載

の製造方法。

【請求項 13】 対向する二つの主面を有し、窒化物半導体よりも大きい熱膨張係数を有する基板と、

該基板の一方の主面上に形成され、共晶層を有する接合層と、

該接合層の上に形成された 1 層以上の p 型窒化物半導体層と、

該 p 型窒化物半導体層の上に形成され、少なくとも、 $Al_a In_b Ga_{1-a-b}N$ ($0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $a + b < 1$) から成る井戸層と $Al_c In_d Ga_{1-c-d}N$ ($0 < c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c + d < 1$) から成る障壁層とを有する活性層と、

該活性層の上に形成された Al を含む 1 層以上の n 型窒化物半導体層と、を有する窒化物半導体素子。

【請求項 14】 前記基板が、導電性であることを特徴とする請求項 13 に記載の窒化物半導体素子。

【請求項 15】 前記基板が、Ag、Cu、Au、Pt から選択された 1 種以上と、W、Mo、Cr、Ni から選択された 1 種以上とを含むことを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載の窒化物半導体素子。

【請求項 16】 前記基板が、相互に非固溶あるいは固溶限界の小さい 2 種以上の金属の複合体から成ることを特徴とする請求項 13 乃至 15 のいずれか 1 項に記載の窒化物半導体素子。

【請求項 17】 前記基板が、金属とセラミックスの複合体から成ることを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載の窒化物半導体素子。

【請求項 18】 対向する二つの主面を有する基板と、
該基板の一方の主面上に設けられた、共晶層を有する接合層と、
該接合層の上に設けられた 1 層以上の p 型窒化物半導体層と、
該 p 型窒化物半導体層の上に設けられ、少なくとも、 $Al_a In_b Ga_{1-a-b}N$ ($0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $a + b < 1$) から成る井戸層と $Al_c In_d Ga_{1-c-d}N$ ($0 < c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c + d < 1$) から成る障壁層とを有する活性層と、

該活性層の上に設けられ、前記活性層の発光を実質的に自己吸収しない窒化物

半導体から成る n 型窒化物半導体層と、を有する窒化物半導体素子。

【請求項 19】 前記窒化物半導体素子は、前記 n 型窒化物半導体層に接する n 電極を有し、該 n 型窒化物半導体層は、n 電極と接する層として n 型不純物をドーピングした第 1 の n 型窒化物半導体層と、前記第 1 の n 型窒化物半導体層より活性層側に、アンドープ、もしくは第 1 の n 型窒化物半導体層のドーピング量よりも少ない n 型不純物をドーピングした第 2 の n 型窒化物半導体層との、少なくとも 2 層を有することを特徴とする請求項 13 乃至 18 のいずれか 1 項に記載の窒化物半導体素子。

【請求項 20】 前記の p 型窒化物半導体層は、 $\text{Al}_f\text{Ga}_{1-f}\text{N}$ ($0 < f < 1$) から成る p 型コンタクト層を有する請求項 13 乃至 18 のいずれか 1 項に記載の窒化物半導体素子。

【請求項 21】 前記 p 型コンタクト層は、前記基板側で p 型不純物濃度が高く、かつ、Al の混晶比が小さくなる組成勾配を有する請求項 20 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 22】 前記 p 型コンタクト層は少なくとも 2 層からなり、該 2 層は、p 電極と接して形成された $\text{Al}_g\text{Ga}_{1-g}\text{N}$ ($0 < g < 0.05$) 層と、活性層側に形成された $\text{Al}_h\text{Ga}_{1-h}\text{N}$ ($0 < h < 0.1$) 層とからなり、 $\text{Al}_g\text{Ga}_{1-g}\text{N}$ 層は $\text{Al}_h\text{Ga}_{1-h}\text{N}$ 層より高い p 型不純物濃度を有する請求項 21 記載の窒化物半導体素子。

【請求項 23】 前記窒化物半導体素子が発光素子であって、該発光素子からの光を吸収し、該光と異なる波長の光を発光する蛍光物質を含有するコーティング層を発光素子の表面の少なくとも一部に形成してなる請求項 13 乃至 22 のいずれか 1 項に記載の窒化物半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光ダイオード素子 (LED)、レーザダイオード素子 (LD) 等の発光素子、太陽電池、光センサ等の受光素子、あるいはトランジスタ、パワーデバイス等の電子デバイスに用いられる、窒化物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$)

$x - y \text{ N}$ 、 $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x + y \leq 1$) を用いた窒化物半導体素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

サファイアは、そのエピタキシャル成長工程の高温アンモニア雰囲気中における安定性の為、高効率の窒化物半導体の発光素子を成長させる為の基板として望ましいものであることは実証されている。具体的にはサファイア基板上に成長させた窒化物半導体素子は高輝度青色LED、純緑色LEDやLD（レーザーダイオード）に利用されており、その用途はフルカラーディスプレイや信号表示機、イメージスキャナー、光ディスク用光源等大容量の情報を記憶するDVD等のメディアや通信用の光源、又は印刷機器等である。さらに電界効果トランジスタ（FET）のような電子デバイスへの応用も期待されている。

【0003】

窒化物半導体は有望な半導体材料でありながら、バルク単結晶の製造が難しい。したがって、現状ではサファイア、SiC等の異種基板の上に有機金属気相成長法（MOCVD）を利用してGaNを成長させるヘテロエピタキシ技術が汎用されている。特にサファイア基板を用いる場合はサファイア基板上に600℃程度の低温でAlGaNを緩衝層として形成後、その上に窒化物半導体層を成長させる方法が使用されている。これにより、窒化物半導体層の結晶性向上が実現された。特許文献1には、 $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ をバッファ層として、その上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させた構造が開示されている。

【特許文献1】 特開2002-154900号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、サファイアは熱伝導率が悪い絶縁体であり、これにより素子は限定された構造となってしまう。例えば、GaAsやGaPのような導電体基板であれば、電気接触部（電極）を半導体装置の上面に1つ、また底面にはもう1つの接触部を設けることができるが、サファイア上に成長させた発光素子は上面（同一面）に2つの電気接触部を設けることになる。そのため、サファイア等の

絶縁体基板を用いると、導電体基板に比べて同一基板面積における有効発光面積を狭めてしまう。さらに、絶縁体基板を用いた場合、同一 ϕ のウェハーから取れる素子（チップ）数が少ないことになる。

【0005】

また、サファイア等の絶縁体基板を用いた窒化物半導体素子はフェイスアップ型やフェイスダウン型があるが、これらは同一面に両電極を有するため、電流密度が局部的に高くなり素子（チップ）が発熱する。また、電極に対するワイヤーボンディング工程において p n 両電極にそれぞれワイヤーが必要なためチップサイズが大きくなりチップの収率が落ちる。更にサファイアは硬度が高く、六方晶の結晶構造である。そのため、サファイアを成長基板として使われた場合はサファイア基板をスクライブによりチップ分離する必要がある、他の基板に比べて製造工程を増加しなければならない。

【0006】

一方、SiCを基板に用いた窒化物半導体素子では、SiCが導電性を示すため、素子の上下両面に電極を形成することができる。しかしながら、SiC基板の上に窒化物半導体素子を成長した場合、SiC基板と接する側の窒化物半導体層には電極を直接形成することができない。即ち、一方の電極は窒化物半導体に直接接するように形成できるが、他方の電極はSiC基板の裏面に形成する必要がある。このため、SiC基板を介して電流を流し、発熱を放熱することになるが、SiCの導電率や熱伝導率は十分でない。

【0007】

そこで、本発明は上記問題を鑑み、窒化物半導体の積層体の一方の主面に p 電極が形成され、他方の主面に n 電極が形成されるような、両電極が向かい合う対向電極構造を形成した窒化物半導体素子、及びその製造方法を提供することにある。

【0008】

さらにまた、近年、紫外領域等の短波長で発光するLEDが実用可能となっている。図21は、紫外領域で発光する窒化物半導体素子の構造の一例を示す模式図である。サファイヤ基板51上に、GaNバッファ層52、n型GaNコンタ

クト層 53、n 型 AlGa_N クラッド層 54、InGa_N 活性層 55、p 型 AlGa_N クラッド層 56、p 型 Ga_N コンタクト層 57 が積層され、そして、p 型 Ga_N コンタクト層 57 の上には p 電極 58、エッチングにより露出させた n 型 Ga_N コンタクト層 53 の上には n 電極 59 が形成されている。活性層の In 組成比を変化させることにより発光波長を変化させることができ、In 組成比を小さくすることにより発光波長の短波長化が図られている。

【0009】

しかしながら、発光波長を短く、例えば Ga_N のバンドギャップである 365 nm よりも短くしようとすると、活性層として従来用いられている InGa_N の量子井戸構造を用いることが困難となり、十分な発光出力が得られないという問題もある。さらには、Ga_N コンタクト層等の、発光波長に近いバンドギャップを有する材料の吸収により光取り出し効率が著しく低下するという問題もある。

【0010】

そこで、本発明の別の目的は、上記課題を解決し、電流分布を均一化して素子の発熱を抑制することを可能とし、さらに紫外領域においても高い発光出力を有する窒化物半導体素子及びその製造方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本件第 1 発明の窒化物半導体素子の製造方法は、対向する二つの主面を有する基板の一方の主面上に、少なくとも、1 層以上の p 型窒化物半導体層と、 $Al_a In_b Ga_{1-a-b}N$ ($0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b \leq 1$) から成る井戸層と $Al_c In_d Ga_{1-c-d}N$ ($0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c + d \leq 1$) から成る障壁層とを少なくとも含む量子井戸構造を有する活性層と、1 層以上の n 型窒化物半導体層と、を有する窒化物半導体素子の製造方法であって、対向する二つの主面を有し、上記 n 型及び p 型窒化物半導体層よりも大きな熱膨張係数を有する成長用基板の一方の主面上に、少なくとも、n 型窒化物半導体層と、活性層と、p 型窒化物半導体層と、を成長させて接合用積層体を形成し、上記 p 型窒化物半導体層の上に 1 層以上の金属層から成る第 1 の接合層を設ける一方、対向する二つの主面を有し、上記 n 型及び p 型窒化物半導

体層よりも大きく、かつ上記成長用基板と同じか小さい熱膨張係数を有する基板の一方の主面上に1層以上の金属層から成る第2の接合層を設け、第1の接合層と第2の接合層とを対向させて、接合用積層体と基板とを加熱圧接して接合し、上記接合用積層体の成長用基板を除去することを特徴とする。

【0012】

基板は、導電性であることが好ましく、より好ましくは金属又は金属複合体であることが好ましい。金属又は金属複合体は、導電性が良好であるだけでなく、熱伝導率に優れるため、窒化物半導体素子の放熱性を向上することができる。尚、本件において「導電性」の基板には、金属伝導を示すものの他に、半導体も含まれる。

【0013】

本件第1発明の製造方法によれば、成長用基板上に上記の活性層を含む窒化物半導体層を成長させ、次いでp型窒化物半導体層上に形成した第1の接合層と基板側の第2の接合層とを介して接合用積層体と基板とを接合し、次いで成長用基板を除去するようにしたので、p型窒化物半導体層の上にはp型電極、そして露出させたn型窒化物半導体層の上にはn型電極を形成することができる。これにより、p電極とn電極とを対向して配置することができるので、電流分布を均一化して素子の発熱を抑制することが可能となる。これにより、紫外領域においても発光出力の高い窒化物半導体素子を提供することが可能となる。

【0014】

また、発明者らは鋭意研究した結果、窒化物半導体層への欠けや割れを防止するために、p型窒化物半導体層に接合する支持用の基板を選択する際、その支持基板と成長用基板の熱膨張係数の関係に着目すべきことを見出した。即ち、支持基板の熱膨張係数を成長用基板の熱膨張係数と同じあるいは小さくすることで、窒化物半導体層の欠けや割れを大幅に低減し、歩留において信頼性の高い窒化物半導体素子を得ることが可能となった。つまり、成長用基板と窒化物半導体層と支持基板との3つの熱膨張係数をそれぞれA、B、Cとしたとき、「 $A=C>B$ 」もしくは「 $A>C>B$ 」とする。

【0015】

この熱膨張係数の関係によって窒化物半導体層の割れや欠けが防止できるメカニズムは、以下のように推定される。図2乃至4を参照しながら簡単に説明する。単純な例として、成長基板としてのサファイア基板22上に、GaN層23を成長し、GaN層23の上に支持基板24を接合する場合を考える。サファイアの熱膨張係数Aは、約 $7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、GaNの熱膨張係数Bは、c軸方向で約 $3.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、a軸方向で約 $5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。本件発明では、互いの接合界面の面方向における熱膨張係数の大小が問題となるため、サファイア基板のc面上にc軸成長させたGaNの場合、GaNのa軸方向での熱膨張係数に対する大小を調べれば良い。この上に種々の熱膨張係数Cを持った支持基板を形成する。

【0016】

まず、熱膨張係数の関係が「 $C > A > B$ 」である場合、ウエハの反りは図2のようになる。サファイア基板22のc面上にGaN層23を形成した状態では、図2(a)に示すように、GaN層23の側が凸の反り形状となっている。そのGaN層23の上に、熱膨張係数Cがサファイア基板の熱膨張係数Aよりも大きな支持基板24を接合すると、図2(b)に示すように、反りの方向が逆転する。このとき、GaN層23には大きな歪みが加わるため、GaN層にクラックが生じたり、GaN層が剥がれるといった問題が生じ易い。

【0017】

次に、熱膨張係数の関係が「 $A > B > C$ 」である場合、ウエハの反りは図3のようになる。まず、サファイア基板22のc面上にGaN層23を形成した状態では、図3(a)に示すように、GaN層23の側が凸の反り形状となっている。そのGaN層23の上に、熱膨張係数CがGaN層の熱膨張係数Bよりも小さな支持基板24を接合すると、図3(b)に示すように、反りの方向は変わらない。次に、図3(c)に示すように、ウエハを上下反転させた後、図3(d)に示すように、サファイア基板22を除去する。このとき、サファイア基板22を除去する過程で反りの方向は変わらず、サファイア基板22の側が凹状の反り形状となっている。このため、サファイア基板22を研磨によって除去しようとしても、周辺部のみ研磨が進み、均一な研磨が困難である。また、レーザ照射によつ

てサファイア基板 22 を除去しようとしても、サファイア基板 22 が GaN 層から浮上がりにくい。従って、サファイア基板 22 の除去が難しく、無理にサファイア基板 22 を除去しようとする GaN 層 23 に割れや剥離が生じてしまう。

【0018】

これに対し、熱膨張係数の関係が「 $A \geq C > B$ 」である場合、ウエハの反りは図 4 のようになる。まず、サファイア基板 22 の c 面上に GaN 層 23 を形成した状態では、図 4 (a) に示すように、GaN 層 23 の側が凸の反り形状となっている。その GaN 層 23 の上に、熱膨張係数 C がサファイア基板 22 の熱膨張係数 A と同じか、やや小さな支持基板 24 を接合すると、図 4 (b) に示すように、反りが緩和される。次に、図 4 (c) に示すように、ウエハを上下反転させた後、図 4 (d) に示すように、サファイア基板 22 を除去する。このとき、サファイア基板 22 を除去すると、サファイア基板 22 の側が凸の反り形状に変化する。このため、サファイア基板 22 を研磨によって除去する際に、均一な研磨が行い易い。また、レーザ照射によってサファイア基板 22 を除去する場合にも、サファイア基板 22 が GaN 層 23 から浮上がり易い。従って、サファイア基板 22 を除去する際に、GaN 層 23 に割れや剥離が発生することを抑制できる。

【0019】

このように、成長用基板と窒化物半導体層と支持基板との 3 つの熱膨張係数をそれぞれ A、B、C としたとき、「 $A \geq C > B$ 」とすることにより、窒化物半導体層に生じる欠けや割れを大幅に低減し、高い歩留で窒化物半導体素子を得ることが可能となる。また、上記のような熱膨張係数の関係とすることには、サファイア基板 22 を除去した後の工程が容易になる利点もある。即ち、図 4 (d) に示すように、最終的に窒化物半導体層 23 の側が凸の反り形状となるため、支持基板 24 の側を吸着する真空吸着によってフラットになり易い。従って、窒化物半導体層 23 の研磨工程において均一な研磨が可能となり、フォトリソグラフィ工程におけるレジストの均一な塗布が可能となる。

【0020】

尚、本発明における支持基板の熱膨張係数 C は、「 $A \geq C > B$ 」の関係を充たすものであれば良いが、より好ましくは、成長用基板上の窒化物半導体層の厚さ

に応じて熱膨張係数Cの値を調整する。即ち、窒化物半導体層の膜厚が成長用基板の膜厚に比べて十分に薄い場合（例えば、窒化物半導体層の膜厚が $30\mu\text{m}$ 以下の場合）、支持基板の熱膨張係数Cを成長用基板の熱膨張係数Aとほぼ同じにすることが好ましい。この場合、支持基板の熱膨張係数Cと成長用基板の熱膨張係数Aが完全に一致している必要はなく、支持基板の熱膨張係数Cが成長用基板の熱膨張係数Aの $\pm 10\%$ 程度であれば良い。一方、窒化物半導体層の膜厚が厚い場合（例えば、窒化物半導体層の膜厚が $30\mu\text{m}$ を超える場合）、支持基板の好ましい熱膨張係数Cは、窒化物半導体層の膜厚に応じて、成長用基板の熱膨張係数Aから窒化物半導体層の熱膨張係数Bに近い方に変化していく。

【0021】

また、本件第1発明の製造方法では、上記第1の接合層がp型窒化物半導体層の直上に形成されたオーミック電極層を含むことが好ましい。さらに、第1の接合層が第1の共晶形成層を有し、かつ、第2の接合層が第2の共晶形成層を有することが好ましい。接合時には、第1及び第2の共晶形成層のそれぞれを構成する金属が互いに拡散して共晶を形成するので、接合力を高めることができる。

【0022】

次に、本件第2発明の製造方法は、対向する二つの主面を有する基板の一方の主面上に、少なくとも、1層以上のp型窒化物半導体層と、 $\text{Al}_a\text{In}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}$ ($0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b \leq 1$) から成る井戸層と $\text{Al}_c\text{In}_d\text{Ga}_{1-c-d}\text{N}$ ($0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c + d \leq 1$) から成る障壁層とを少なくとも含む量子井戸構造を有する活性層と、1層以上のn型窒化物半導体層と、を有する窒化物半導体素子の製造方法であって、

(a) 対向する二つの主面を有する成長用基板の一方の主面上に、上記活性層の発光を自己吸収する窒化物半導体を含んだ下地層を成長し、

(b) 上記下地層の上に、少なくとも、前記n型窒化物半導体層と、活性層と、p型窒化物半導体層とを成長し、

(c) 上記p型窒化物半導体層の上に、上記基板を接合し、

(d) 上記成長用基板と上記下地層とを除去することを特徴とする。

【0023】

例えば 380 nm 以下の紫外領域の窒化物半導体素子においては、上記成長用基板の一方の主面に接して、 $Ga_eAl_{1-e}N$ ($0 < e \leq 1$) から成るバッファ層と、アンドープの GaN 及び n 型不純物をドーピングした GaN のいずれかから成る高温成長層と、を含む下地層を設けることができる。下地層はその上に成長させる窒化物半導体の結晶性を向上させる効果を有する。さらに、アンドープの GaN または n 型不純物をドーピングした GaN のいずれかから成る高温成長層は、この層を成長させることで、その上に成長させる窒化物半導体層の結晶性を大きく向上させることができる。結晶性の良い窒化物半導体素子を得るためには、成長用基板、さらにはバッファ層の上に高温で GaN 層を成長させることが必要となる。この層を成長させずに活性層等を成長させても結晶性が非常に悪く、窒化物半導体発光素子などにおいては、発光出力が非常に弱く、実用的でない。

【0024】

このように、GaN からなる高温成長層を設けることで、結晶性の良い窒化物半導体素子を得ることができるが、下地層およびこの高温成長層として GaN を含む場合、紫外領域では GaN の自己吸収により、活性層からの光の一部がこの GaN 層で吸収されてしまい、発光出力が低下してしまう。本発明においては、導電性基板を接合した後、成長用基板と下地層および高温成長層の GaN とを除去するようにしたので、素子を構成する窒化物半導体の結晶性を良好に維持しながら、自己吸収を抑制することが可能となる。

【0025】

尚、下地層を除去する際、下地層を完全に除去しなくても、発光の自己吸収を十分抑制できる程度に除去できていれば良い。例えば、上記の例において、発光を自己吸収する GaN 層の膜厚が $0.1 \mu m$ 、好ましくは $0.01 \mu m$ になるまで除去すれば、自己吸収を十分抑制することができる。GaN 層の膜厚が $0.1 \mu m$ 以下に薄膜化されている場合、発光の約 70% 以上を取出すことができ、 $0.01 \mu m$ 以下に薄膜化されている場合、発光の 96% 以上を取出すことができる。成長用基板を除去するには、例えば、成長用基板の他方の主面の全面に電磁波を照射する方法を用いることができる。また、成長用基板を除去後にバッファ層及び高温成長層を除去するには、例えば、エッチングや研磨等の方法を用い

ることができる。

【0026】

また、本件第2発明における下地層は、GaNを含む場合に限定されない。その上に成長させるn型窒化物半導体層の結晶性を向上させるような下地層であって、活性層の発光を自己吸収する窒化物半導体を含む下地層であれば良い。例えば、GaNに少量のInやAlを添加した場合であっても、その上に形成する層に比べてInやAlの含有量が十分に少なければ、結晶性を向上させる効果が得られる。そのような下地層を介して素子構造を形成した後、成長用基板と共に下地層を除去することにより、素子を構成する窒化物半導体の結晶性を良好に維持しながら、自己吸収を抑制することができる。

【0027】

ここで、「活性層の発光を自己吸収する窒化物半導体」とは、活性層の発光波長に近いバンドギャップエネルギーを有する結果、発光の吸収が無視できないような窒化物半導体を指す。例えば、窒化物半導体のバンドギャップエネルギーが、次式で表されるように、発光ピークエネルギーよりも0.1 eV大きいバンドギャップエネルギーを基準として、その基準よりも小さなバンドギャップエネルギーを持っていれば、活性層の発光を自己吸収する。

(自己吸収する窒化物半導体のバンドギャップエネルギー) \leq (発光ピークエネルギー + 0.1 eV)

尚、窒化物半導体のバンドギャップエネルギーと組成の関係については、ボウイングパラメータを1として考えれば良い。例えば3元混晶 $A_{1-x}B_xC$ の窒化物半導体のバンドギャップエネルギーは、2元混晶ACとBCのバンドギャップエネルギーを $E_{G, AC}$ 、 $E_{G, BC}$ として、次式で表すことができる。

$$E_{G, (A_{1-x}B_xC)} = (1-x) E_{G, AC} + x E_{G, BC} - (1-x)x$$

【0028】

また、「n型窒化物半導体の結晶性を向上させる下地層」とは、その下地層を省略した点を除いて同一の層構成を持つ窒化物半導体素子と対比して、素子中のn型窒化物半導体の結晶性が高くなるような下地層をいう。一般に、下地層の上に

成長させる層に比べて、結晶性が良好になり易い組成から成る下地層であれば、結晶性を向上させる機能を有する。窒化物半導体の場合、四元混晶よりも三元混晶、三元混晶よりも二元混晶の方が、結晶性が良好になり易い。また、同じ四元混晶同士又は三元混晶同士であれば、In組成比やAl組成比が小さい方が結晶性が良好になり易い。

【0029】

本件第1発明及び第2発明の製造方法（以下、本件発明の製造方法）は、互いに組合せても良いことは言うまでもない。本件発明の製造方法において、活性層が $\text{Al}_a\text{In}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}$ ($0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b \leq 1$) から成る窒化物半導体素子に関するもので、AlInGa系で発光する発光素子において、様々な波長の光を発光する素子に適応可能であるが、特に380nm以下の紫外領域の窒化物半導体素子においてさらに特別な効果を奏する。InAlGa系Nの4元混晶から成る井戸層と、少なくともAlを含む窒化物半導体から成る障壁層とを少なくとも含む量子井戸構造を有する活性層を有することにより、380nm以下の短波長領域に好適に使用可能な窒化物半導体素子を製造することができる。上記の活性層は、井戸層がInAlGa系Nの4元混晶から形成されているので、構成元素数を最小限にしながら結晶性の悪化を抑制することができ、かつ発光効率を高めることができる。また、障壁層に少なくともAlを含む窒化物半導体を用いることにより井戸層よりもバンドギャップエネルギーを大きくして発光波長に合わせた量子井戸構造の活性層を形成できるとともに、活性層内の結晶性を良好に保つことができる。

【0030】

本発明の製造方法では、高温成長層の上にさらに、組成傾斜層を設けても良い。この組成傾斜層は、高温成長層と、その上に成長させる窒化物半導体との格子不整合を緩和させるためのもので、高温成長層の組成から、その上に成長させる窒化物半導体層の組成へと組成比を変化させていく。たとえば高温成長層がアンドープのGa系Nであり、上に成長させる窒化物半導体層が $\text{Al}_v\text{Ga}_{1-v}\text{N}$ のn型クラッド層であるとき、高温成長層とn型クラッド層との間にGa系Nから $\text{Al}_v\text{Ga}_{1-v}\text{N}$ へとAlの混晶比を徐々に大きくしていく組成傾斜層を設ける

。この組成傾斜層は特に、紫外領域で発光するLEDに有効で、非常に欠陥が少なく、結晶性の良い窒化物半導体層を積層することが可能となる。また、組成傾斜層は、n型クラッド層にAl混晶比が高い（例えば5%以上）窒化物半導体を用いた場合に有効であり、格子不整合を緩和して、結晶性の良い窒化物半導体層を積層することが可能となる。また、この組成傾斜層は、導電性を決定する不純物を傾斜して設けた変調ドーピングとしても良い。たとえば上に成長させる窒化物半導体層がSiドーピングの $Al_vGa_{1-v}N$ である場合、組成傾斜層を、アンドーピングから、n型クラッド層のSi濃度へと不純物濃度を大きくしていく構造とすることで、さらに欠陥が少なく、結晶性の良い窒化物半導体層を積層することが可能となる。

【0031】

また、本発明の製造方法において、窒化物半導体素子の表面の少なくとも一部に、蛍光物質を含有するコーティング層を形成することが好ましい。

【0032】

本件第3発明に係る窒化物半導体素子は、特に380nm以下の紫外領域の窒化物半導体素子では、対向する二つの主面を有し、窒化物半導体よりも大きい熱膨張係数を有する基板と、該基板の一方の主面上に形成され、共晶層を有する接合層と、該接合層の上に形成された1層以上のp型窒化物半導体層と、該p型窒化物半導体層の上に形成され、少なくとも、 $Al_aIn_bGa_{1-a-b}N$ ($0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $a + b < 1$) から成る井戸層と $Al_cIndGa_{1-c-d}N$ ($0 < c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c + d < 1$) から成る障壁層とを有する活性層と、該活性層の上に形成されたAlを含む1層以上のn型窒化物半導体層と、を有することを特徴とする。ここで、接合層は、前述の第1の接合層と第2の接合層とから構成され、第1の共晶形成層と第2の共晶形成層とは互いに拡散して共晶層を形成している。

【0033】

上記基板は、導電性であることが好ましく、より好ましくは、高導電性金属と高硬度の金属とを含むことが望ましい。高導電性で熱膨張係数の大きな金属材料と、高硬度で熱膨張係数の小さな金属材料とを複合することによって、高導電性

でかつ窒化物半導体層よりも熱膨張係数の大きな基板を構成することができる。高硬度で熱膨張係数の小さな金属材料として、例えば、Ag、Cu、Au、Pt 等が挙げられる。高硬度で熱膨張係数の小さな金属材料として、例えば、W、Mo、Cr、Ni 等が挙げられる。

【0034】

尚、高導電性で熱膨張係数の大きな金属材料と、高硬度で熱膨張係数の小さな金属材料とが相互に非固溶あるいは固溶限界の小さい場合には、これらの複合体によって基板を構成することができる。相互に非固溶あるいは固溶限界の小さい金属材料同士を複合することによって、互いに性質が大きく異なる金属材料同士を組合せることが可能となり、高導電性を持ちながら、所望の熱膨張係数を持った支持基板を構成することができる。また、高導電性で熱膨張係数の大きな金属材料とダイヤモンド等のセラミックス材料との複合体によって基板を構成しても良い。この構成によっても、高い導電性を持ちながら所望の熱膨張係数を持った支持基板を構成することができる。

【0035】

また、本件第4発明の窒化物半導体素子は、対向する二つの主面を有する基板と、該基板の一方の主面上に設けられた、共晶層を有する接合層と、該接合層の上に設けられた1層以上のp型窒化物半導体層と、該p型窒化物半導体層の上に設けられ、少なくとも、 $Al_a In_b Ga_{1-a-b}N$ ($0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $a + b < 1$) から成る井戸層と $Al_c In_d Ga_{1-c-d}N$ ($0 < c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c + d < 1$) から成る障壁層とを有する活性層と、該活性層の上に設けられ、前記活性層の発光を実質的に自己吸収しない窒化物半導体から成るn型窒化物半導体層と、を有することを特徴とする。

【0036】

ここで、「活性層の発光を実質的に自己吸収しない窒化物半導体」とは、波長で表したバンドギャップエネルギーが十分短波長であるか、又は、膜厚が十分薄いことにより、活性層からの発光の自己吸収を無視できるような窒化物半導体を用いる。窒化物半導体が、(発光ピークエネルギー+0.1 eV) よりも大きなバンドギャップエネルギーを持っていれば、その窒化物半導体による発光の自己吸収は

無視できる。また、窒化物半導体中に、自己吸収が起きるようなバンドギャップエネルギーを有する層が含まれている場合であっても、その層の膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以下であれば良い。

【0037】

また、本件第3発明及び第4発明の窒化物半導体素子（以下、本発明の窒化物半導体素子）、特に 380nm 以下の紫外領域の窒化物半導体素子では、上記のp型窒化物半導体層は、 $\text{Al}_f\text{Ga}_{1-f}\text{N}$ ($0 < f < 1$) から成るp型コンタクト層を有し、そのp型コンタクト層には、導電性基板側でp型不純物濃度が高く、かつ、Alの混晶比が小さくなる組成勾配を有するものを用いることができる。この場合、組成勾配は、連続的に組成を変化させても、あるいは、不連続に段階的に組成を変化させても良い。

【0038】

また、本発明の窒化物半導体素子、特に 380nm 以下の紫外領域の窒化物半導体素子では、上記p型コンタクト層は少なくとも2層からなり、その2層は、導電性電極側に形成された $\text{Al}_g\text{Ga}_{1-g}\text{N}$ ($0 < g < 0.05$) から成る第1のp型コンタクト層と、活性層側に形成された $\text{Al}_h\text{Ga}_{1-h}\text{N}$ ($0 < h < 0.1$) から成る第2のコンタクト層とからなり、第1のコンタクト層は第2のコンタクト層より高いp型不純物濃度を有するものを用いることができる。しかしながら、p型コンタクト層は、必ずしも $\text{Al}_f\text{Ga}_{1-f}\text{N}$ ($0 < f < 1$) である必要はなく、 GaN でもよい。これはp型コンタクト層はp電極を形成するための層であり、p電極とオーミック性が得られれば良く、厚膜で形成する高温成長層と比較して膜厚は薄くても良いからであり、p型コンタクト層に GaN を用いても、この層における自己吸収による光取り出し効率の低下はそれほど大きいものではないからである。

【0039】

本発明の素子、特に発光素子において、導電性基板と接合させて形成された窒化物半導体素子に、活性層の $\text{Al}_a\text{In}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}$ ($0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b \leq 1$) からの光の一部もしくは全部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光物質が含有されたコーティング層を形成することで、様々な波長の

光を発光することができる。特に YAG を含有させることで、白色光を発光することができ、照明用光源など用途も格段に広がる。

【0040】

また、光の一部もしくは全部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光物質について、可視光を吸収して異なる光を発する材料は限られており、材料の選択性に問題がある。しかしながら、紫外光を吸収して異なる光を発する材料は非常に多く、様々な用途に応じてその材料を選択することができる。材料が選択できる要因の一つとしては、紫外光で吸収する蛍光物質は光の変換効率が可視光の変換効率と比べて高いということである。特に白色光においては、演色性の高い白色光を得るなど、可能性はさらに広がる。本発明は、紫外領域で発光する窒化物半導体素子において、自己吸収の少ない窒化物半導体発光素子が得られ、さらに蛍光物質をコーティングすることで、非常に変換効率の高い白色の発光素子を得ることができる。

【0041】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

図1は、本発明に係る窒化物半導体発光素子の製造方法における製造工程の一例を示す模式断面図である。成長用基板1の表面に、バッファ層3と高温成長層4とから成る下地層2を形成する(図1(a))。次に、下地層2上にn型クラッド層5、活性層6、p型クラッド層7、p型コンタクト層8、そして、1層以上の金属層から成る第1の接合層9を形成する(図1(b))。ここで、第1の接合層9において、p型コンタクト層8上にp電極を形成した後、オーミック接触を得るためのアニール処理を行う。次に、1層以上の金属層から成る第2の接合層11を表面に形成した導電性基板10を、第1の接合層9と第2の接合層11とが対向するように成長用基板1の上に積層し、加熱圧接して接合する。

【0042】

次に、導電性基板10と接合した成長用基板1を研磨器に設置し、成長用基板1のラッピングを行い、成長用基板1と下地層2を除去して、n型クラッド層5を露出させる(図1(d))。

【0043】

次に、露出させたn型クラッド層5の表面をポリッシングした後、n型クラッド層5上にn電極12を形成する一方、導電性基板10上にはp電極用パッド電極13を全面に形成する。次に、ダイシングにより発光素子をチップ状に分離する。これにより、導電性基板上に窒化物半導体層が積層され、電極が導電性基板上に形成された発光素子を得ることができる（図1（e））。

【0044】

本発明の方法において、成長用基板には、C面、R面及びA面のいずれかを主面とするサファイヤ、スピネル（ $MgAl_2O_4$ のような絶縁性基板）、SiC、Si、そして窒化物半導体と格子整合する酸化物基板等を挙げることができる。サファイヤやスピネルが好ましい。

【0045】

また、成長用基板上に窒化物半導体層を積層する場合、下地層上にELOG（Epitaxially Lateral Overgrowth）成長させることにより結晶性の向上した窒化物半導体を得ることができる。具体的には、成長用基板上に下地層を成長させ、その下地層上にストライプ状のマスクを複数形成し、マスクの開口部から窒化物半導体を選択成長させ、横方向の成長を伴った成長により成膜された窒化物半導体層（横方向成長層）を形成する。この横方向成長層は貫通転位が低減されているので、横方向成長層の上に形成する窒化物半導体の結晶性を向上させることができる。

【0046】

成長用基板としては、成長用基板となる材料の主面をオフアングルさせた基板、さらにステップ状にオフアングルさせた基板を用いるほうが好ましい。オフアングルさせた基板を用いると、表面の3次元成長が見られず、ステップ成長があらわれ表面が平坦になり易い。さらに、ステップ状にオフアングルされているサファイヤ基板のステップに沿う方向（段差方向）が、サファイヤのA面に対して垂直に形成されていると、窒化物半導体のステップ面がレーザの共振器方向と一致し、レーザ光が表面粗さにより乱反射されることが少なくなり好ましい。

【0047】

また、p 型窒化物半導体層に接合する支持基板には、例えば、Si、SiC 等の半導体から成る半導体基板、又は、金属単体基板、又は相互に非固溶あるいは固溶限界の小さい 2 種以上の金属の複合体から成る金属基板を用いることができる。金属基板を用いることが好ましい。金属基板は、半導体基板に比べ機械的特性が優れており、弾性変形、さらには塑性変形し易く、割れにくいからである。さらに、金属基板には、Ag、Cu、Au、Pt 等の高導電性金属から選択された 1 種以上の金属と、W、Mo、Cr、Ni 等の高硬度の金属から選択された 1 種以上の金属と、から成るものを用いることができる。さらに、金属基板としては、Cu-W あるいは Cu-Mo の複合体を用いることが好ましい。熱伝導率の高い Cu を有し放熱性が優れているからである。さらに、Cu-W の複合体の場合、Cu の含有率 x が $0 < x \leq 30$ 重量%、Cu-Mo の複合体の場合、Cu の含有率 x が $0 < x \leq 50$ 重量%であることが好ましい。また、Cu-ダイヤモンド等の金属とセラミックスの複合体などを用いることができる。なお、p 型窒化物半導体層に接合する基板の厚さは、放熱性を高めるため $50 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましい。前記範囲に支持基板を薄くすることで放熱性が良くなる。また、支持基板には、窒化物半導体との張り合わせ面、又はその反対面に凹凸を有する構造としてもよい。

【0048】

支持基板の材料は、成長用基板と窒化物半導体層と支持基板との 3 つの熱膨張係数をそれぞれ A、B、C としたとき、「 $A \geq C > B$ 」となるように選択することが好ましい。支持基板が金属複合体である場合には、複合する金属材料の組成比を制御することによって所望の熱膨張係数にすることができる。例えば、Cu と Mo との複合体によって支持基板を構成する場合を考える。Cu の熱膨張係数は、約 $16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、Mo の熱膨張係数は約 $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。従って、支持基板の熱膨張係数を小さくしたい場合には、複合体中の Cu 組成比を小さくし、熱膨張係数を大きくしたい場合には、Cu 組成比を大きくすれば良い。

【0049】

また、第 1 の接合層は、少なくとも、p 型窒化物半導体層とオーミック接触し

、高い反射率を有する p 電極を p 型窒化物半導体層に接して有することが好ましい。p 電極には、Ag、Rh、Ni、Au、Pd、Ir、Ti、Pt、W、Al から成る群から選択される少なくとも 1 種を含む金属材料を用いることが好ましい。より好ましくは、Rh、Ag、Ni-Au、Ni-Au-RhO 及び Rh-Ir のいずれか、より好ましくは、Rh を用いることができる。ここで、p 電極は、n 型窒化物半導体層に比べ抵抗率の高い p 型窒化物半導体層上に形成するため、p 型窒化物半導体層のほぼ全面に形成することが好ましい。なお、p 電極の厚さは、0.05～0.5 μm が好ましい。

【0050】

また、第 1 の接合層の p 電極を形成した p 型窒化物半導体層の露出面に絶縁性の保護膜を形成することが好ましい。この保護膜の材料には、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂ 等から成る単層膜あるいは多層膜を用いることができる。さらに、その保護膜の上に Al、Ag、Rh 等の高反射率の金属膜を形成しても良い。この金属膜により反射率が高くなり、光の取出し効率を向上させることができる。

【0051】

また、第 1 の接合層の p 電極の上に第 1 の共晶形成層を設けるとともに、第 2 の接合層に、導電性基板の主面の上に第 2 の共晶形成層を設けることが好ましい。第 1 及び第 2 の共晶形成層は、接合時に互いに拡散して共晶を形成する層であり、それぞれ、Au、Sn、Pd、In、Ti、Ni、W、Mo、Au-Sn、Sn-Pd、In-Pd、Ti-Pt-Au、Ti-Pt-Sn 等を用いることが好ましい。より好ましくは、第 1 及び第 2 の共晶形成層は、Au、Sn、Pd、In 等の金属から成る。第 1 及び第 2 の共晶形成層の組合せは、Au-Sn、Sn-Pd、又は In-Pd が好ましい。さらに好ましくは、第 1 の共晶形成層に Sn を、そして第 2 の共晶形成層に Au を用いる組合せである。

【0052】

また、第 1 の接合層の第 1 の共晶形成層と p 電極との間に、p 電極側から密着層とバリア層を設けることが好ましい。密着層は p 電極との間に高い密着性を確保する層であり、Ti、Ni、W 及び Mo のいずれかの金属が好ましい。また、

バリア層は、第1の共晶形成層を構成する金属が密着層へ拡散するのを防止する層であり、PtあるいはWが好ましい。また、第1の共晶形成層の金属が密着層へ拡散するのをさらに防止するため、バリア層と第1の共晶形成層との間に、0.3 μ m程度の厚さのAu膜を形成しても良い。なお、第2の共晶層と導電性基板との間に、上記の密着層とバリア層及びAu膜を設けることが好ましい。

【0053】

密着層、バリア層、共晶層の組合せとして、例えばTi-Pt-Au、Ti-Pt-Sn、Ti-Pt-Pd又はTi-Pt-AuSn、W-Pt-Sn、RhO-Pt-Sn、RhO-Pt-Au、RhO-Pt-(Au、Sn)等を用いることができる。これらの金属膜は共晶により合金化され、後工程で導電層となる。また、第1の共晶層と第2の共晶層は異なることが好ましい。この理由は低温で共晶が可能で、共晶後の融点が高くなるためである。

【0054】

また、接合用積層体と導電性基板とを加熱圧接する際の温度は、150℃～350℃が好ましい。150℃以上とすることにより、共晶形成層の金属の拡散が促進され均一な密度分布の共晶が形成され、接合用積層体と導電性基板との密着性を向上させることができる。350℃より大きいと、共晶形成層の金属がバリア層、さらには密着層まで拡散して、良好な密着性が得られないからである。

【0055】

貼り合わせ時には、第1の接合層は、次のような構成となる。p電極/Ti-Pt-AuSn-Pt-Ti/導電性基板、p電極/RhO-Pt-AuSn-Pt-Ti/導電性基板、p電極/Ti-Pt-PdSn-Pt-Ti/導電性基板、p電極/Ti-Pt-AuSn-Pt-RhO/導電性基板等である。これにより剥がれにくい合金形成ができる。導電層を共晶とすることで低温での貼り合わせが可能となり、また接着力も強力になる。低温で貼り合わせることで反りの緩和効果を有する。

【0056】

また、導電性基板を接合後に成長用基板を除去するには、研磨、エッチング、電磁波照射、あるいはこれらの方法を組合せた方法を用いることができる。電磁

波照射は、電磁波に例えばレーザを用い、導電性基板を接合後、成長用基板の下地層の形成されていない面の全面にレーザを照射して、下地層を分解させることにより成長用基板と下地層とを除去することができる。さらに、成長用基板と下地層とを除去した後、露出した窒化物半導体層の表面をCMP処理して所望の膜を露出させる。これにより、ダメージ層の除去や、窒化物半導体層の厚み及び表面粗さの調整を行うことができる。

【0057】

なお、電磁波照射には、以下の方法を用いることもできる。すなわち、成長用基板上に窒化物半導体からなる下地層を形成し、次いで、その下地層を部分的に成長用基板までエッチングして凹凸を形成した後、凹凸を有する下地層上にELOG成長させて横方向成長層を形成する。次いで、横方向成長層の上にn型窒化物半導体層、活性層、p型窒化物半導体層を順次形成した後、p型窒化物半導体層の上に導電性基板を接合する。次いで、成長用基板の下地層の形成されていない面の全面にレーザを照射して、下地層を分解させることにより成長用基板と下地層とを除去することができる。この方法によれば、電磁波照射時に窒化物半導体の分解により発生するN₂ガスが上記の凹凸と横方向成長層との間に形成された空隙に広がり、ガス圧による成長用基板の割れを防止し、さらにその割れに起因する下地層のえぐれ傷を防止して、面状態及び結晶性の良好な窒化物半導体基板を得ることができる。また、研磨による方法に比べ、作業工程を簡略化することができるので、歩留まりが向上するという効果も得られる。

【0058】

また、成長用基板を除去した後、光の取出し効率を向上させるため、図15に示すように、n型窒化物半導体層5の露出面をRIEにより凹凸（ディンプル加工）を形成しても良い。凹凸（ディンプル加工）形成部は、窒化物半導体の光取り出し側となる。この表面の凹凸形成により光の全反射で出てこない光りを凹凸面で光の角度が変わることにより取り出すことができる。即ち、発光した光を凹凸部で乱反射させることにより、従来は全反射していた光を上方へ導き、素子外部に取出すことができる。この凹凸形成は凹凸無しに比べて1.5倍以上の出力向上が期待できる。凹凸の平面形状は、丸状、または六角形や三角形の多角形状であ

ることが好ましい。また、凹凸の平面形状を、ストライプ形状、格子形状、矩形等で形成してもよい。光の取り出し効率を上げるためには、凹凸がのパターンピッチができるだけ細かいことが好ましい。また、凹凸の断面形状は、フラットな直線で構成されているよりも、なだらかな波状であることが好ましい。凹凸の断面形状を波状とすることにより、凹凸の断面形状が角張った場合に比べて、光取り出し効率が上がる。さらに、凹部の深さは、 $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $1.0 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。凹部の深さが浅すぎると光取り出し向上の効果が薄れ、深すぎると横方向の抵抗が上がるためである。さらに、凹部の形状を、丸状や多角形状として抜き取った場合には、低抵抗値を維持して出力を向上させることができる。

【0059】

また、n型窒化物半導体層の露出面に形成するn電極には、 $\text{Ti}-\text{Al}-\text{Ni}-\text{Au}$ あるいは $\text{W}-\text{Al}-\text{W}-\text{Pt}-\text{Au}$ の多層電極を用いることができる。n電極の厚さは、 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ が好ましい。また、n電極以外の露出面を覆うように、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 等の絶縁性の保護膜を設けることが好ましい。

【0060】

なお、p電極とn電極は、窒化物半導体素子の一方の主面にp電極が、他方の主面にn電極が形成されている限り、大きさや形状は特に限定されない。好ましくは、両電極が窒化物半導体層の積層方向から見て、互いに重ならないように対向配置されている。これにより、フェイスダウン構造の場合、発光した光を、n電極により遮られることなく効率良く取出すことができる。例えば、p電極をp型窒化物半導体層の概ね全面に形成した場合、n電極を、n型窒化物半導体層の隅部の2つ又は4つに形成しても良く、格子状に全面に形成しても良く、さらには、隅部に格子状に形成することもできる。

【0061】

図5を参照しながら、p電極とn電極の好ましい形状について詳細に説明する。図5(a)及び(b)は、本件発明に係る窒化物半導体発光素子を示す平面図及び断面図である。支持基板10上に、第1接合層と第2接合層が共晶して形成

された導電層 15、p 電極 16、窒化物半導体 17 を順に設けられている。窒化物半導体 17 の上には n 電極 12 が設けられている。n 電極 12 は、チップの対角線上の隅部にパッド電極形成領域 12 a を有し、パッド電極形成領域 12 a の間に、網目状に広がっている。n 電極 12 を網目状、格子状等で発光範囲のほぼ全面に形成することにより、窒化物半導体層 17 に均一に電流を流すことができる。パッド電極形成領域 12 a は、対角上の 2 カ所に限らず、四隅全てに形成してもよい。また、p 電極 16 と n 電極 12 は、チップ上面から見て、互いに重ならないように形成されている。また、n 電極 12 上には保護膜 19 が形成されている。保護膜 19 は、n 電極のパッド電極形成領域 12 a 以外であれば、窒化物半導体層 17 上だけでなく、p 電極 16 上にも形成してもよい。

【0062】

図 5 (b) に示すように、窒化物半導体 17 と接している p 電極 16 には開口部が設けられ、その開口部内には絶縁性の保護膜 20 が形成されている。この保護膜 20 の材料には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 などの単層膜または多層膜を用いることができる。絶縁性である保護膜 20 を備えることにより、ショート等を防ぎ、歩留まりや信頼性を向上することができる。また、保護膜 20 は、反射膜（図示されていない）との 2 層構造であるのが好ましい。例えば、保護膜 20 の窒化物半導体 17 と接していない側に、Al、Ag、Rh 等の反射膜（図示されていない）を 500 \AA 以上 2000 \AA 以下の膜厚で形成することにより、横方向に伝播する光を効率良く取り出せる。反射膜は、支持基板 10 側にあっても良いし、窒化物半導体 17 側にあっても良い。

【0063】

尚、p 電極 16 と素子外部との電気接続は、導電層 15 を介して行うことができる。例えば、支持基板 10 が導電性である場合は、支持基板 10 の裏面にワイヤを接続することにより、導電層 15 と支持基板 10 を通じて p 電極 16 と外部を電気接続することができる。支持基板 10 が導電性でない場合は、例えば、チップ側面から導電層 15 にワイヤを接続することにより、p 電極 16 と外部を電気接続することができる。また、支持基板 10 と導電層 15 を窒化物半導体層 17 よりも広面積に形成しておき、窒化物半導体層 17 に覆われていない部分の導

電層 15 にワイヤを接続しても良い。

【0064】

以下、本発明に係る窒化物半導体素子の具体的構成について説明する。

(下地層)

下地層 2 は、少なくとも 1 層以上の窒化物半導体で構成することができるが、成長用基板 1 上に低温成長させたバッファ層 3 と、そのバッファ層 3 上に高温成長させた高温成長層 4 とで構成することが好ましい。

【0065】

バッファ層 3 としては、 $Ga_iAl_{1-i}N$ ($0 < i \leq 1$) からなる窒化物半導体であり、好ましくは Al の割合が小さいもの、より好ましくは GaN を用いることによりバッファ層上に成長させる窒化物半導体の結晶性が向上する。バッファ層の膜厚は、好ましくは $0.002 \sim 0.5 \mu m$ 、より好ましくは $0.005 \sim 0.2 \mu m$ 、さらに好ましくは $0.01 \sim 0.02 \mu m$ である。バッファ層の成長温度は、好ましくは $200 \sim 900^\circ C$ 、より好ましくは $400 \sim 800^\circ C$ である。

【0066】

高温成長層 4 としては、アンドープの GaN 又は n 型不純物をドーピングした GaN を用いることが好ましい。一般に GaN は結晶性が良好であるため、下地層として GaN を成長させることにより、その上に成長する素子構造の結晶性も改善される。但し、高温成長層 4 は、結晶性改善効果を失わない程度に In や Al を含んでいても良い。高温成長層 4 の In 比率は、0.01 以下とすることが望ましい。また、高温成長層 4 の Al 比率は 0.01 以下とすることが望ましい。特に、高温成長層 4 に In を含んだ場合、高温成長層 4 の結晶性が柔らかくなり、成長用基板との界面で発生した歪みを緩和する効果も得られる。高温成長層の膜厚は、 500 \AA 以上、より好ましくは $5 \mu m$ 以上、さらに好ましくは $10 \mu m$ 以上である。また、高温成長層の成長温度は、 $900 \sim 1100^\circ C$ 、好ましくは $1050^\circ C$ 以上である。

【0067】

また、高温成長層 4 に用いる窒化物半導体が活性層からの発光を自己吸収する

場合には、高温成長層 4 を最終的に除去することが好ましい。例えば、高温成長層 4 のバンドギャップエネルギーが、(発光ピークエネルギー+0.1 eV) よりも小さな場合、高温成長層 4 によって活性層からの発光が吸収されてしまうため、そのような高温成長層 4 を除去することによって、発光強度を高めることができる。尚、発光の自己吸収が問題にならない程度の膜厚、例えば、0.1 μm 以下 (より好ましくは 0.01 μm) の膜厚であれば、高温成長層 4 の一部を残しても良い。

【0068】

(n 型クラッド層、兼 n 型コンタクト層 5)

n 型クラッド層 5 としては、活性層 6 のバンドギャップエネルギーより大きくなる組成であり、活性層 6 へのキャリア閉じ込めが可能であれば特に限定されないが、 $\text{Al}_j\text{Ga}_{1-j}\text{N}$ ($0 < j < 0.3$) が好ましい。ここで、さらに好ましくは、 $0.1 < j < 0.2$ である。n 型クラッド層の膜厚は特に限定されるものではないが、好ましくは 0.01~0.1 μm 、より好ましくは 0.03~0.06 μm である。また、n 型クラッド層の n 型不純物濃度は特に限定されるものではないが、好ましくは $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 、より好ましくは $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ である。また、本発明においては、導電性基板を接合した後、成長用基板と下地層および高温成長層の GaN とを除去する場合、ある程度の膜厚が必要であり、その場合は 1 $\mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは 1 $\mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ とする。尚、本実施の形態では、n 型クラッド層 5 によって n 型コンタクト層を兼用している。

【0069】

(n 型コンタクト層の他の形態)

本実施の形態において、n 型窒化物半導体層と良好なオーミック接触が得られる材料であれば n 電極として用いることができる。しかしながら、本発明のように、製造工程として、① p 電極を形成する、②オーミックアニールする、③導電性基板を接合する、④成長用基板を除去する、⑤ n 電極を形成する、これらの①~⑤工程が降順で行われる場合、特に n 電極はオーミックアニールせずに設けられる。また、オーミックアニールをしようとしても、導電性基板の接合層内に含

まれる共晶層が存在するため、高温でアニールすることは難しい。このため、n電極形成後に行われるクリーニング処理などの工程で、基板に150℃～350℃の熱が加わり、これによりn電極が熱的に不安定になるという問題がある。またこの製造工程で形成された高出力の発光素子においては、発光時の熱によって、n電極が熱的に不安定になるという問題がある。さらにはこの熱的不安定によって、ショットキー接触になってしまう傾向がある。

【0070】

また本発明の構成においては、成長用基板側を除去することでn型窒化物半導体層を露出し、その露出面にn電極を形成するため、露出された面は研磨などによる微小なクラックの発生が見られる傾向にある。このクラックの発生は通電時に均一に電流を流すことの妨げになるほか、n電極とn型窒化物半導体層との密着特性（接着強度）が再現性よく得られなくなってしまう。

【0071】

さらに、本実施の形態では、活性層の発光を自己吸収する下地層を成長用基板と共に除去するため、n電極を形成するコンタクト層（本実施の形態ではn型クラッド層）のバンドギャップエネルギーは従来の窒化物半導体発光素子に比べて大きくなる。ところが、一般に半導体材料のバンドギャップエネルギーが大きくなる程、オーミック接触が取り難くなる傾向にある。

【0072】

これらの問題を解決する好ましい形態として、本発明の窒化物半導体素子は、n型窒化物半導体層に接するn電極を有し、該n型窒化物半導体層は、n電極と接する層としてn型不純物をドーピングした第1のn型窒化物半導体層と、前記第1のn型窒化物半導体層より活性層側に、アンドープの第2のn型窒化物半導体層、もしくは第1のn型窒化物半導体層のドーピング量よりも少ないn型不純物をドーピングした第2のn型窒化物半導体層の、少なくとも2層を有する。例えば、図10に示すように、n型コンタクト層を兼用しているn型クラッド層5を、第1のn型窒化物半導体層5aと第2のn型窒化物半導体層5bに分ける。

【0073】

それぞれの好ましいn型不純物ドーピング量としては、第1のn型窒化物半導体層

5aが $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上、 $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下、第2のn型窒化物半導体層5bが $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以上、 $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 未満、もしくはアンドープである。それぞれのn型窒化物半導体層は同一組成でも異なっても良いが、上記n型クラッド層5に好ましい組成として記載した範囲で形成することが好ましい。

【0074】

活性層に近い第2のn型窒化物半導体層5bのn型不純物濃度を小さくするのは、n型不純物が活性層に悪影響を与えることを避けるためである。本件発明においては、導電性の支持基板を接合する際に加熱圧接を行い、n型窒化物半導体層の一部を研磨やレーザ照射で除去する等、特有の工程を経るため、活性層に近いn型窒化物半導体層にn型不純物が多く含まれていると活性層に悪影響を及ぼす。そこで、n電極を形成する第1のn型窒化物半導体層5aはn型不純物を高濃度でドーピングする一方、活性層に近い第2のn型窒化物半導体層5bのn型不純物濃度を下げることにより、特性の優れた窒化物半導体素子を構成することができる。

【0075】

第1のn型窒化物半導体層5aの膜厚は、成長用基板と下地層および高温成長層のGaNとを除去するので、ある程度の膜厚が必要で、 $1.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ とする。特に研磨による精度が $\pm 0.5 \mu\text{m}$ であるため、少なくとも $1 \mu\text{m}$ 以上は必要である。第2のn型窒化物半導体層5bの膜厚は、成長用基板が除去されるとき及び第1の窒化物半導体層が露出されるとき機械的衝撃を緩和し、活性層が良好な発光特性を維持できる程度の膜厚が必要で、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下とする。また第2の窒化物半導体層5bは、第1の窒化物半導体層5aが高濃度で不純物がドーピングされていることによる結晶性の低下を回復する機能も有する。また、第1のn型窒化物半導体層5aと第2のn型窒化物半導体層5bとを含むn型窒化物半導体層の総膜厚は、p型窒化物半導体層の総膜厚よりも大きいことが好ましく、これによりn電極は、活性層からみて導電性基板側に有するp電極よりも活性層からの距離が離れているため、発光による熱的影響も受けにくくなる。

【0076】

(活性層)

本発明に用いる活性層6は、少なくとも、 $\text{Al}_a\text{In}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}$ ($0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a+b \leq 1$) から成る井戸層と、 $\text{Al}_c\text{In}_d\text{Ga}_{1-c-d}\text{N}$ ($0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c+d \leq 1$) から成る障壁層と、を含む量子井戸構造を有する。さらに好ましくは、上記井戸層及び障壁層が、それぞれ、 $\text{Al}_a\text{In}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}$ ($0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $a+b < 1$) と、 $\text{Al}_c\text{In}_d\text{Ga}_{1-c-d}\text{N}$ ($0 < c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c+d < 1$) である。また、活性層における波長は380nm以下であることが好ましく、具体的には井戸層のバンドギャップエネルギーが波長380nm以下のものであることが好ましい。

【0077】

活性層に用いられる窒化物半導体は、ノンドープ、n型不純物ドープ、p型不純物ドープのいずれでも良いが、好ましくは、ノンドープもしくはアンドープ、又はn型不純物ドープの窒化物半導体を用いることにより発光素子を高出力化することができる。さらに好ましくは、井戸層をアンドープとし、障壁層をn型不純物ドープとすることで、発光素子の出力と発光効率を高めることができる。

【0078】

ここで、量子井戸構造としては、多重量子井戸構造、単一量子井戸構造のどちらでも良い。好ましくは、多重量子井戸構造とすることで、出力の向上、及び発振閾値の低下を図ることができる。

【0079】

[井戸層]

本発明の発光素子に用いる井戸層には、p型不純物又はn型不純物がドープされていても、アンドープでも良いが、n型不純物で好ましい。発光効率を向上させるからである。一方、 AlInGaN の4元混晶では不純物濃度が大きくなると結晶性が低下するため、結晶性の良好な井戸層を形成するためには不純物濃度は低く抑える必要がある。具体的には、結晶性を最大限に良好なものとするためには井戸層をアンドープで成長させることであり、この場合、不純物濃度は $5 \times$

$1.0 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以下と実質的に不純物を含まない井戸層とすることが好ましい。

【0080】

また、n型不純物をドーピングする場合、n型不純物濃度が $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以下 $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以上の範囲でドーピングすることが好ましい。n型不純物濃度がこの範囲内であれば、結晶性の悪化を抑えながらキャリア濃度を高くすることができるので、閾値電流密度や V_f を低下させることができる。また、井戸層にn型不純物をドーピングする場合、井戸層のn型不純物濃度を障壁層のn型不純物濃度とほぼ同じあるいは小さくすることが好ましい。井戸層での発光再結合を促し、発光出力が向上するからである。また、井戸層と障壁層をアンドーピングで成長させることもできる。また、多重量子井戸構造の場合、複数の井戸層の不純物濃度は必ずしも同一であることを要しない。

【0081】

なお、高出力のLDやハイパワーLEDなど、大電流で素子を駆動させる高出力素子の場合、井戸層がアンドーピングで実質的にn型不純物を含有しないと、井戸層でのキャリアの再結合が促進されて高い効率での発光再結合が実現される。一方、n型不純物を井戸層にドーピングすると、井戸層のキャリア密度が高くなり発光再結合の確率が減少し、これにより一定出力下で駆動電流の上昇を招く悪循環が発生し、素子寿命が低下する。したがって、高出力素子では、井戸層のn型不純物濃度を、少なくとも $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以下、好ましくはアンドーピング又は実質的にn型不純物を含有しない濃度とするのが好ましい。これにより、高出力で安定した駆動が可能な発光素子が得られる。

【0082】

以下の、発明の実施の形態に示す井戸層の構成は、波長 380 nm 以下の発光・発振が可能なバンドギャップエネルギーを有するものに好ましい構成である。

【0083】

本発明の発光素子に用いる井戸層は、従来の InGaN の井戸層では困難な波長域、具体的には、 GaN のバンドギャップエネルギーである波長 365 nm 付近、もしくはそれより短い波長を得るものであり、特に波長 380 nm 以下の発

光・発振が可能なバンドギャップエネルギーを有するものである。従来の InGa_xN の井戸層の場合、Ga_{1-x}N のバンドギャップエネルギーである波長 365 nm 付近、例えば、波長 370 nm を得ようとする、In 組成比を 1% 以下程度に調製する必要がある。しかし、このように In 組成比が極端に小さくなると、発光効率が低下して十分な出力の発光素子を得ることができず、また成長を制御するのも困難である。本発明では Al と In を含む窒化物半導体からなる井戸層を用い、Al 組成比を大きくしてバンドギャップエネルギーを大きくし、かつ In を含有させることにより、従来効率的な発光が困難であった 380 nm の波長域においても、良好な内部量子効率や発光効率を有する発光素子を得ることができる。

【0084】

ここで、井戸層に用いられる InAlGa_{1-x-y}N の 4 元混晶における In 組成比 b は、好ましくは 0.02 以上 0.1 以下、より好ましくは 0.03 以上 0.05 以下である。In 組成比 b の下限を 0.02 以上とすることにより 0.02 未満の場合に比べ良好な発光効率と内部量子効率を得られ、さらに 0.03 以上とすることでその効率が向上する。また、上限を 0.1 以下とすることで In を含有することによる結晶性の悪化を抑制し、さらに 0.05 以下とすることで結晶性の悪化を抑制して井戸層を形成することができるので、多重量子井戸構造のように複数の井戸層を設ける場合に各井戸層の結晶性を良好なものとすることができる。

【0085】

また、井戸層に用いられる InAlGa_{1-x-y}N の 4 元混晶における Al 組成比 a は、良好な発光及び発振を得るためには、波長 380 nm 以下となるバンドギャップエネルギーを設ける場合には 0.02 以上、さらに Ga_{1-x-y}N のバンドギャップエネルギーである波長 365 nm 以下の場合には 0.05 以上が好ましい。

【0086】

また、井戸層の膜厚は、好ましくは 1 nm 以上 30 nm 以下、より好ましくは 2 nm 以上 20 nm 以下、さらに好ましくは 3.5 nm 以上 20 nm 以下である。1 nm より小さいと井戸層として良好に機能せず、30 nm より大きいと In

AlGaInの4元混晶の結晶性が低下し素子特性が低下するからである。また、2 nm以上では膜厚に大きなむらがなく比較的均一な膜質の層が得られ、20 nm以下では結晶欠陥の発生を抑制して結晶成長が可能となる。さらに膜厚を3.5 nm以上とすることで出力を向上させることができる。これは井戸層の膜厚を大きくすることで、大電流で駆動させるLDのように多数のキャリア注入に対して、高い発光効率及び内部量子効率により発光再結合がなされるものであり、特に多重量子井戸構造において効果を有する。また、単一量子井戸構造では膜厚を5 nm以上とすることで上記と同様に出力を向上させる効果が得られる。

【0087】

また特に井戸層InGaInのIn混晶比が0.01以下においては、井戸層の膜厚を10 nm以上、障壁層を $Al_cGa_{1-c}N$ ($0 < c < 1$) の範囲にすることによって、370 nm以下での良好な発光効率の発光素子を得ることも可能である。

【0088】

[障壁層]

量子井戸構造の活性層において、障壁層を井戸層と交互に形成しても良く、1つの井戸層に対して複数の障壁層を設けても良い。例えば、井戸層に挟まれた障壁層を2層以上とし、多層膜の障壁層と井戸層とを交互に積層した構造とすることができる。

【0089】

また、障壁層は、井戸層の場合と同様に、好ましくはp型不純物又はn型不純物がドーピングされているか又はアンドープであること、より好ましくはn型不純物がドーピングされているか又はアンドープであることである。例えば、障壁層中にn型不純物をドーピングする場合、その濃度は少なくとも $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以上が必要である。例えば、LEDでは、 $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以上 $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以下が好ましい。また、高出力のLEDやLDでは、 $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上 $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下である。この場合、井戸層はn型不純物を実質的に含有しないか、あるいはアンドープで成長させることが好ましい。

【0090】

また、障壁層に n 型不純物をドーピングする場合、活性層内のすべての障壁層にドーピングしても良く、あるいは、一部をドーピングとし一部をアンドーピングとすることもできる。ここで、一部の障壁層に n 型不純物をドーピングする場合、活性層内で n 型層側に配置された障壁層にドーピングすることが好ましい。例えば、n 型層側から数えて n 番目の障壁層 B_n (n は正の整数) にドーピングすることで、電子が効率的に活性層内に注入され、優れた発光効率と内部量子効率を有する発光素子が得られる。また、井戸層についても、n 型層側から数えて m 番目の井戸層 W_m (m は正の整数) にドーピングすることにより上記の障壁層の場合と同様の効果が得られる。また、障壁層と井戸層の両方にドーピングしても同様の効果が得られる。

【0091】

以下の、発明の実施の形態に示す障壁層の構成は、波長 380 nm 以下の発光・発振が可能なバンドギャップエネルギーを有するものに好ましい構成である。

【0092】

本発明の発光素子においては、障壁層は井戸層よりもバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体を用いる必要がある。特に、井戸層の発光波長が 380 nm 以下の領域では、障壁層には一般式 $Al_c In_d Ga_{1-c-d}N$ ($0 < c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $c + d < 1$) で表わされる $AlInGa$ N の 4 元混晶、又は $AlGa$ N の 3 元混晶を用いることが好ましい。障壁層の Al 組成比 c は、井戸層の Al 組成比 a よりも大きく、 $c > a$ として、井戸層と障壁層との間に十分なバンドギャップエネルギーを設けることで、発光素子として良好な発光効率を有する量子井戸構造を形成することができる。また、障壁層が In を含有する場合 ($d > 0$)、In 組成比 d は 0.1 以下、より好ましくは 0.05 以下である。In 組成比 d が 0.1 を超えると、成長時に Al と In との反応が促進され結晶性が悪化して良好な膜が形成されないためである。In 組成比 d を 0.05 以下とすることにより、さらに結晶性を向上させて良好な膜を形成することができる。

【0093】

また、主に Al 組成比によりバンドギャップエネルギーの差を設けること、そ

して障壁層の In 組成比 d は井戸層の In 組成比 b に比べ広い組成比を適用できることから、 $d \geq b$ とすることも可能である。その場合、井戸層と障壁層の臨界膜厚を変化させることができるので、量子井戸構造において自由に膜厚を設定でき、所望の特性の活性層を設計することができる。

【0094】

障壁層の膜厚は、好ましくは井戸層の場合と同様に 1 nm 以上 30 nm 以下、より好ましくは 2 nm 以上 20 nm 以下である。1 nm より小さいと均一な膜が得られず障壁層として十分に機能せず、また、30 nm より大きいと結晶性が悪化するからである。

【0095】

(p 型クラッド層)

p 型クラッド層 7 としては、活性層 6 のバンドギャップエネルギーより大きな組成であり、活性層 6 へのキャリアの閉じ込めができるものであれば特に限定されないが、 $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-k}\text{N}$ ($0 \leq k < 1$) が用いられ、特に $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-k}\text{N}$ ($0 < k < 0.4$) が好ましい。ここで、より好ましくは、 $0.15 < k < 0.3$ である。p 型クラッド層の膜厚は特に限定されないが、好ましくは $0.01 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.04 \sim 0.08 \mu\text{m}$ である。p 型クラッド層の p 型不純物濃度は、 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 、 $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ である。p 型不純物濃度が上記の範囲にあると、結晶性を低下させることなくバルク抵抗を低下させることができる。

【0096】

p 型クラッド層は、単一層でも多層膜層（超格子構造）でも良い。多層膜層の場合、上記の $\text{Al}_k\text{Ga}_{1-k}\text{N}$ と、それよりバンドギャップエネルギーの小さい窒化物半導体層とからなる多層膜層であれば良い。例えばバンドギャップエネルギーの小さい層としては、n 型クラッド層の場合と同様に、 $\text{In}_l\text{Ga}_{1-l}\text{N}$ ($0 \leq l < 1$)、 $\text{Al}_m\text{Ga}_{1-m}\text{N}$ ($0 \leq m < 1$ 、 $m > 1$) が挙げられる。多層膜層を形成する各層の膜厚は、超格子構造の場合は、一層の膜厚が好ましくは 100 \AA 以下、より好ましくは 70 \AA 以下、さらに好ましくは $10 \sim 40 \text{ \AA}$ とすることができる。また、p 型クラッド層がバンドギャップエネルギーの大きい

層と、バンドギャップエネルギーの小さい層からなる多層膜層である場合、バンドギャップエネルギーの大きい層及び小さい層の少なくともいずれか一方に p 型不純物をドーピングさせても良い。また、バンドギャップエネルギーの大きい層及び小さい層の両方にドーピングする場合は、ドーピング量は同一でも異なっても良い。

【0097】

(p 型コンタクト層)

p 型コンタクト層 8 は、 $\text{Al}_f\text{Ga}_{1-f}\text{N}$ ($0 \leq f < 1$) が用いられ、特に、 $\text{Al}_f\text{Ga}_{1-f}\text{N}$ ($0 < f < 0.3$) で構成することによりオーミック電極 9 と良好なオーミックコンタクトが可能となる。p 型不純物濃度は $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以上が好ましい。

【0098】

また、p 型コンタクト層 8 は、導電性基板側で p 型不純物濃度が高く、かつ、Al の混晶比が小さくなる組成勾配を有することが好ましい。この場合、組成勾配は、連続的に組成を変化させても、あるいは、不連続に段階的に組成を変化させても良い。例えば、p 型コンタクト層 8 を、オーミック電極 9 と接し、p 型不純物濃度が高く Al 組成比の低い第 1 の p 型コンタクト層と、p 型不純物濃度が低く Al 組成比の高い第 2 の p 型コンタクト層とで構成することもできる。第 1 の p 型コンタクト層により良好なオーミック接触が得られ、第 2 の p 型コンタクト層により自己吸収を防止することが可能となる。

【0099】

第 1 の p 型コンタクト層の組成は、 $\text{Al}_g\text{Ga}_{1-g}\text{N}$ ($0 \leq g < 0.05$) が好ましく、より好ましくは g が、 $0 < g < 0.01$ である。Al 組成比が上記の範囲内であれば、p 型不純物を高濃度にドーピングしても不純物の不活性化を防止でき、良好なオーミック接触が得られる。また、第 1 の p 型コンタクト層の p 型不純物濃度は、好ましくは $1 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ 、より好ましくは $5 \times 10^{20} \sim 5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ である。また、第 1 の p 型コンタクト層の膜厚は、好ましくは $100 \sim 500 \text{ \AA}$ 、より好ましくは $150 \sim 300 \text{ \AA}$ である。

【0100】

また、第2のp型コンタクト層の組成は、 $\text{Al}_h\text{Ga}_{1-h}\text{N}$ ($0 \leq h < 0.1$) が好ましく、より好ましくはhが、 $0.1 < h < 0.05$ である。Al組成比が上記の範囲内であれば、自己吸収を防止することが可能となる。また、第2のp型コンタクト層のp型不純物濃度は、好ましくは $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下、より好ましくは $5 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ である。また、第2のp型コンタクト層の膜厚は、好ましくは $400 \sim 1200 \text{ \AA}$ 、より好ましくは $800 \sim 1200 \text{ \AA}$ である。

【0101】

(蛍光体)

[蛍光体の種類]

本発明の窒化物半導体素子、特に発光素子において、支持基板と接合させて形成された窒化物半導体素子に、活性層からの光の一部もしくは全部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光物質が含有されたコーティング層や封止部材を形成することで、様々な波長の光を発光することができる。蛍光物質の一例を以下に示す。緑色系発光蛍光体（以下、グループ1と称することがある）としては、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ のうち少なくとも1以上) $\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 Al がある。また、青色系発光蛍光体（以下にグループ2と称することがある）としては $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $(\text{SrCaBa})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $(\text{BaCa})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ のうち少なくとも1以上) $2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ のうち少なくとも1以上) $(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ 、 $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $\text{CaB}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$ がある。さらに、赤色系発光蛍光体（以下にグループ3と称することがある）としては $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ がある。さらに、黄色系発光蛍光体（以下にグループ4と称することがある）としてはYAG、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{BaSrCa})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{CaGaS}_4:\text{Eu}$ がある。この他、青緑系発光蛍光体としては $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}$

O₂₅:Eu、黄赤色系発光蛍光体としてCa₂Si₅N₈:Eu、橙色系発光蛍光体としてはZnS:Mnがある。

【0102】

特にYAGとグループ2から選択された蛍光体とを含有させることで、白色光を発光することができ、照明用光源など用途も格段に広がる。YAGは、 $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}:R$ (Rは、Ce、Tb、Pr、Sm、Eu、Dy、Hoから選ばれる少なくとも1以上である。 $0 < R < 0.5$ である。)、例えば、 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}:Ce$ である。

【0103】

また、光の一部もしくは全部を吸収して異なる波長の光を発光する蛍光体について、可視光を吸収して異なる光を発する材料は限られており、材料の選択性に問題がある。しかしながら、紫外光を吸収して異なる光を発する材料は非常に多く、様々な用途に応じてその材料を選択することができる。材料が選択できる要因の一つとしては、紫外光で吸収する蛍光体は光の変換効率が可視光の変換効率と比べて高いということである。特に白色光においては、演色性の高い白色光を得るなど、可能性はさらに広がる。たとえば、グループ1とグループ2とグループ3からそれぞれ選択された蛍光体を用いたり、グループ2とグループ4からそれぞれ選択された蛍光体を用いたり、青緑系発光蛍光体とグループ3からそれぞれ選択された蛍光体を用いたりすることで、白色光を得ることができる。本発明は、なかでも紫外領域で発光する窒化物半導体素子において、自己吸収の少ない窒化物半導体発光素子が得られ、さらに蛍光物質をコーティングすることで、非常に変換効率の高い白色の発光素子を得ることができる。

【0104】

[蛍光体の粒径]

本発明で用いられる蛍光体の粒径は、中心粒径が $6\mu m \sim 50\mu m$ の範囲が好ましく、より好ましくは $15\mu m \sim 30\mu m$ であり、このような粒径を有する蛍光体は光の吸収率及び変換効率が高く且つ励起波長の幅が広い。 $6\mu m$ より小さい蛍光体は、比較的凝集体を形成しやすく、液状樹脂中において密になって沈降

されるため、光の透過効率を減少させてしまう他、光の吸収率及び変換効率が悪く励起波長の幅も狭い。

【0105】

本件明細書において、蛍光体の粒径とは、体積基準粒度分布曲線により得られる値であり、体積基準粒度分布曲線は、レーザ回折・散乱法により蛍光体の粒度分布を測定し得られるものである。具体的には、気温25℃、湿度70%の環境下において、濃度が0.05%であるヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に蛍光体を分散させ、レーザ回折式粒度分布測定装置（SALD-2000A）により、粒径範囲0.03 μm ～700 μm にて測定し得られたものである。また、本件明細書において蛍光体の中心粒径とは、体積基準粒度分布曲線において積算値が50%のときの粒径値である。この中心粒径値を有する蛍光体が頻度高く含有されていることが好ましく、頻度値は20%～50%が好ましい。このように粒径のバラツキが小さい蛍光体を用いることにより、色ムラが抑制され良好なコントラストを有する発光装置が得られる。

【0106】

[イットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体]

本件発明に用いることができる蛍光体の中でも、窒化物系半導体を発光層とする半導体発光素子から発光された光により励起されて発光し、セリウム（Ce）あるいはプラセオジウム（Pr）で付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体をベースとした蛍光体（YAG系蛍光体）は、白色系発光が可能となる点で好ましい。具体的なイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体としては、 $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ （YAG:Ce）や $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9:\text{Ce}$ 、更にはこれらの混合物などが挙げられる。イットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体にBa、Sr、Mg、Ca、Znの少なくとも一種が含有されていてもよい。また、Siを含有させることによって、結晶成長の反応を抑制し蛍光体の粒子を揃えることができる。

【0107】

本明細書において、Ceで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体は特に広義に解釈するものとし、イットリウムの一部あるいは全体を、Lu

、Sc、La、Gd及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素に置換され、あるいは、アルミニウムの一部あるいは全体をBa、Tl、Ga、Inの何れが又は両方で置換され蛍光作用を有する蛍光体を含む広い意味に使用する。

【0108】

更に詳しくは、一般式 $(Y_z Gd_{1-z})_3 Al_5 O_{12} : Ce$ (但し、 $0 < z \leq 1$) で示されるフォトルミネッセンス蛍光体や一般式 $(Re_{1-a} Sm_a)_3 Re' _5 O_{12} : Ce$ (但し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、Reは、Y、Gd、La、Scから選択される少なくとも一種、Re' は、Al、Ga、Inから選択される少なくとも一種である。) で示されるフォトルミネッセンス蛍光体である。この蛍光体は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起スペクトルのピークを450nm付近にさせることができる。また、発光ピークも、580nm付近にあり700nmまですそを引くブロードな発光スペクトルを持つ。

【0109】

またフォトルミネッセンス蛍光体は、結晶中にGd (ガドリニウム) を含有することにより、460nm以上の長波長域の励起発光効率を高くすることができる。Gdの含有量の増加により、発光ピーク波長が長波長に移動し全体の発光波長も長波長側にシフトする。すなわち、赤みの強い発光色が必要な場合、Gdの置換量を多くすることで達成できる。一方、Gdが増加すると共に、青色光によるフォトルミネッセンスの発光輝度は低下する傾向にある。さらに、所望に応じてCeに加えTb、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti、Euらを含むさせることもできる。しかも、ガーネット構造を持ったイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の組成のうち、Alの一部をGaで置換することで発光波長が短波長側へ、組成のYの一部をGdで置換することで、発光波長が長波長側へシフトすることができる。

【0110】

Yの一部をGdで置換する場合、Gdへの置換を1割未満にし、且つCeの含有(置換)を0.03から1.0にすることが好ましい。Gdへの置換が2割未満では緑色成分が大きく赤色成分が少なくなるが、Ceの含有量を増やすことで

赤色成分を補え、輝度を低下させることなく所望の色調を得ることができる。このような組成にすると温度特性が良好となり発光ダイオードの信頼性を向上させることができる。また、赤色成分を多く有するように調整されたフォトルミネッセンス蛍光体を使用すると、ピンク等の中間色を発光することが可能な発光装置を形成することができる。

【0111】

このようなフォトルミネッセンス蛍光体は、Y、Gd、Al、及びCe、Prの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ce、Prの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蓚酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化バリウムやフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空气中1350～1450℃の温度範囲で2～5時間焼成して焼成品を得、つぎに焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。

【0112】

本件発明の窒化物半導体素子において、このようなフォトルミネッセンス蛍光体は、2種類以上のセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体や他の蛍光体を混合させてもよい。YからGdへの置換量が異なる2種類のイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を混合することにより、容易に所望とする色調の光を容易に実現することができる。特に、前記置換量の多い蛍光体を上記蛍光体とし、前記置換量の少なく又はゼロである蛍光体を上記中粒径蛍光体とすると、演色性および輝度の向上を同時に実現することができる。

【0113】

[窒化物系蛍光体]

本発明で使用する蛍光体には、Nを含み、かつBe、Mg、Ca、Sr、Ba、及びZnから選択された少なくとも一種の元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfから選択された少なくとも一種の元素とを含み、希土類元素

から選択された少なくとも一種の元素で付活された窒化物系蛍光体を含有させることができる。この窒化物系蛍光体は、発光素子から出光した可視光、紫外線、あるいは YAG 系蛍光体からの発光を吸収することによって励起され発光することができる。窒化物系蛍光体の中でも、Mn が添加された $\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Si}-\text{N}:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}-\text{Si}-\text{N}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}-\text{Si}-\text{N}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Si}-\text{O}-\text{N}:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}-\text{Si}-\text{O}-\text{N}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}-\text{Si}-\text{O}-\text{N}:\text{Eu}$ 系シリコンナイトライドが好ましい。

【0114】

この蛍光体の基本構成元素は、一般式 $\text{L}_X\text{Si}_Y\text{N}^{(2/3X+4/3Y)}:\text{Eu}$ 若しくは $\text{L}_X\text{Si}_Y\text{O}_Z\text{N}^{(2/3X+4/3Y-2/3Z)}:\text{Eu}$ (L は、 Sr 、 Ca 、 Sr と Ca のいずれか。) で表される。一般式中、X 及び Y は、 $X=2$ 、 $Y=5$ 又は、 $X=1$ 、 $Y=7$ であることが好ましいが、任意のものも使用できる。具体的には、蛍光体の基本構成元素は、Mn が添加された $(\text{Sr}_X\text{Ca}_{1-X})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_X\text{Ca}_{1-X}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{CaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ とすることが好ましい。この蛍光体の組成中に、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr 及び Ni からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上が含有されていてもよい。また、Sr と Ca は、所望により配合比を変えることができる。蛍光体の組成に Si を用いることにより安価で結晶性の良好な蛍光体を提供することができる。

【0115】

窒化物系蛍光体において、発光中心に希土類元素であるユウロピウム (Eu) を用いることが好ましい。ユウロピウムは、主に 2 価と 3 価のエネルギー準位を持つ。本発明の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、 Eu^{2+} を付活剤として用いる。 Eu^{2+} は、酸化されやすく、3 価の Eu_2O_3 の組成で市販されている。しかし、市販の Eu_2O_3 では、O の関与が大きく、良好な蛍光体を得られにくい。そのため、 Eu_2O_3 から O を、系外へ除去したものを使用することが好ましい。たとえば、ユウロピウム単体、窒化ユウロピウムを用いることが好ましい。但し、Mn を添加した場合は、その限りでは

ない。

【0116】

添加物であるMnは、Eu²⁺の拡散を促進し、発光輝度、エネルギー効率、量子効率等の発光効率の向上を図る。Mnは、原料中に含有させるか、又は、製造工程中にMn単体若しくはMn化合物を含有させ、原料と共に焼成する。但し、Mnは、焼成後の基本構成元素中に含有されていないか、含有されていても当初含有量と比べて少量しか残存していない。これは、焼成工程において、Mnが飛散したためであると思われる。

【0117】

窒化物系蛍光体には、基本構成元素中に、若しくは、基本構成元素とともに、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有することが好ましい。これらの元素は、粒径を大きくしたり、発光輝度を高めたりする等の作用を有している。また、B、Al、Mg、Cr及びNiは、残光を抑えることができるという作用を有している。

【0118】

このような窒化物系蛍光体は、発光素子によって発光された青色光の一部を吸収して黄から赤色領域の光を発光する。窒化物系蛍光体をYAG系蛍光体と共に上記の構成を有する発光装置に使用して、発光素子により発光された青色光と、窒化物系蛍光体による黄色から赤色光とが混色により暖色系の白色に発光する発光装置が得られる。窒化物系蛍光体の他に加える蛍光体には、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体が含有されていることが好ましい。前記イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体を含有することにより、所望の色度に調節することができるからである。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体は、発光素子により発光された青色光の一部を吸収して黄色領域の光を発光する。ここで、発光素子により発光された青色光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の黄色光とが混色により青白い白色に発光する。従って、このイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体と赤色発光する蛍光体とを、色変換層中に一緒に混合し、発光素子により発光された青色光とを組

み合わせることにより白色系の混色光を発光する発光装置を提供することができる。特に好ましいのは、色度が色度図における黒体放射の軌跡上に位置する白色の発光装置である。但し、所望の色温度の発光装置を提供するため、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の蛍光体量と、赤色発光の蛍光体量を適宜変更することもできる。この白色系の混色光を発光する発光装置は、特殊演色評価数 R9 の改善を図っている。従来の青色系の光を出光する発光素子とセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体との組合せのみの白色に発光する発光装置は、色温度 $T_{cp} = 4600$ K 付近において特殊演色評価数 R9 がほぼ 0 に近く、赤み成分が不足していた。そのため特殊演色評価数 R9 を高めることが解決課題となっていたが、本発明において赤色発光の蛍光体をイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体と共に用いることにより、色温度 $T_{cp} = 4600$ K 付近において特殊演色評価数 R9 を 40 付近まで高めることができる。

【0119】

次に、本発明に係る蛍光体 ($(Sr_xCa_{1-x})_2Si_5N_8:Eu$) の製造方法を説明するが、本製造方法に限定されない。上記蛍光体には、Mn、O が含有されている。

①原料の Sr、Ca を粉砕する。原料の Sr、Ca は、単体を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物などの化合物を使用することもできる。また原料 Sr、Ca には、B、Al、Cu、Mg、Mn、 Al_2O_3 などを含有するものでもよい。原料の Sr、Ca は、アルゴン雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。粉砕により得られた Sr、Ca は、平均粒径が約 $0.1\mu m$ から $15\mu m$ であることが好ましいが、この範囲に限定されない。Sr、Ca の純度は、2N 以上であることが好ましいが、これに限定されない。より混合状態を良くするため、金属 Ca、金属 Sr、金属 Eu のうち少なくとも 1 以上を合金状態としたのち、窒化し、粉砕後、原料として用いることもできる。

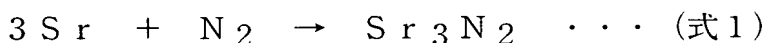
【0120】

②原料の Si を粉砕する。原料の Si は、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。例えば、 Si_3N_4 、 $Si(NH_2)_2$ 、 Mg_2Si などである。原料の Si の純度

は、3N以上のものが好ましいが、 Al_2O_3 、 Mg 、金属ホウ化物(Co_3B 、 Ni_3B 、 CrB)、酸化マンガン、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 Cu_2O 、 CuO などの化合物が含有されていてもよい。 Si も、原料の Sr 、 Ca と同様に、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。 Si 化合物の平均粒径は、約 $0.1\mu m$ から $15\mu m$ であることが好ましい。

【0121】

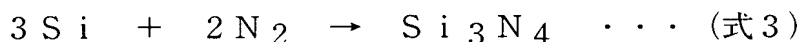
③次に、原料の Sr 、 Ca を、窒素雰囲気中で窒化する。この反応式を、以下の式1および式2にそれぞれ示す。



Sr 、 Ca を、窒素雰囲気中、 $600\sim 900^\circ C$ 、約5時間、窒化する。 Sr 、 Ca は、混合して窒化しても良いし、それぞれ個々に窒化しても良い。これにより、 Sr 、 Ca の窒化物を得ることができる。 Sr 、 Ca の窒化物は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

【0122】

④原料の Si を、窒素雰囲気中で窒化する。この反応式を、以下の式3に示す。



ケイ素 Si も、窒素雰囲気中、 $800\sim 1200^\circ C$ 、約5時間、窒化する。これにより、窒化ケイ素を得る。本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

【0123】

⑤ Sr 、 Ca 若しくは $Sr-Ca$ の窒化物を粉砕する。 Sr 、 Ca 、 $Sr-Ca$ の窒化物を、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。同様に、 Si の窒化物を粉砕する。また、同様に、 Eu の化合物 Eu_2O_3 を粉砕する。 Eu の化合物として、酸化ユウロピウムを使用するが、金属ユウロピウム、窒化ユウロピウムなども使用可能である。このほか、原料の Z は、イミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。酸化ユウロピウムは、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。粉砕後の

アルカリ土類金属の窒化物、窒化ケイ素及び酸化ユウロピウムの平均粒径は、約 $0.1\mu\text{m}$ から $15\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0124】

上記原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O 及び Ni からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上が含有されていてもよい。また、Mg、Zn、B 等の上記元素を以下の混合工程において、配合量を調節して混合することもできる。これらの化合物は、単独で原料中に添加することもできるが、通常、化合物の形態で添加される。この種の化合物には、 H_3BO_3 、 Cu_2O_3 、 MgCl_2 、 $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ 、 Al_2O_3 、金属ホウ化物（ CrB 、 Mg_3B_2 、 AlB_2 、 MnB ）、 B_2O_3 、 Cu_2O 、 CuO などがある。

【0125】

⑥上記粉砕を行った後、Sr、Ca、Sr-Ca の窒化物、Si の窒化物、Eu の化合物 Eu_2O_3 を混合し、Mn を添加する。これらの混合物は、酸化されやすいため、Ar 雰囲気中、又は、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、混合を行う。

【0126】

⑦最後に、Sr、Ca、Sr-Ca の窒化物、Si の窒化物、Eu の化合物 Eu_2O_3 の混合物をアンモニア雰囲気中で、焼成する。焼成により、Mn が添加された $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ で表される蛍光体を得ることができる。ただし、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。焼成は、管状炉、小型炉、高周波炉、メタル炉などを使用することができる。焼成温度は、 1200 から 1700°C の範囲で焼成を行うことができるが、 1400 から 1700°C の焼成温度が好ましい。焼成は、徐々に昇温を行い 1200 から 1500°C で数時間焼成を行う一段階焼成を使用することが好ましいが、 800 から 1000°C で一段階目の焼成を行い、徐々に加熱して 1200 から 1500°C で二段階目の焼成を行う二段階焼成（多段階焼成）を使用することもできる。蛍光体の原料は、窒化ホウ素（BN）材質のるつば、ボートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質のるつばの他

に、アルミナ (Al_2O_3) 材質のるつぽを使用することもできる。

以上の製造方法を使用することにより、目的とする蛍光体を得ることが可能である。

【0127】

本実施の形態において、赤味を帯びた光を発光する蛍光体として、特に窒化物系蛍光体を使用するが、本発明においては、上述した YAG 系蛍光体と赤色系の光を発光可能な蛍光体とを備える発光装置とすることも可能である。このような赤色系の光を発光可能な蛍光体は、波長が $400 \sim 600 \text{ nm}$ の光によって励起されて発光する蛍光体であり、例えば、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{CaS}:\text{Eu}$ 、 $\text{SrS}:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 、 $\text{ZnCdS}:\text{Ag}$ 、 Al 、 $\text{ZnCdS}:\text{Cu}$ 、 Al 等が挙げられる。このように YAG 系蛍光体とともに赤色系の光を発光可能な蛍光体を使用することにより発光装置の演色性を向上させることが可能である。

【0128】

以上のようにして形成される YAG 系蛍光体、および窒化物系蛍光体に代表される赤色系の光を発光可能な蛍光体は、発光素子の側方端面において一層からなる色変換層中に二種類以上存在してもよいし、二層からなる色変換層中にそれぞれ一種類あるいは二種類以上存在してもよい。このような構成にすると、異なる種類の蛍光体からの光の混色による混色光が得られる。この場合、各蛍光体から発光される光をより良く混色しかつ色ムラを減少させるために、各蛍光体の平均粒径及び形状は類似していることが好ましい。また、窒化物系蛍光体は、YAG 蛍光体により波長変換された光の一部を吸収してしまうことを考慮して、窒化系蛍光体が YAG 系蛍光体より発光素子の側方端面に近い位置に配置されるように色変換層を形成することが好ましい。このように構成することによって、YAG 蛍光体により波長変換された光の一部が窒化物系蛍光体に吸収されてしまうことがなくなり、YAG 系蛍光体と窒化物系蛍光体とを混合して含有させた場合と比較して、両蛍光体による混色光の演色性を向上させることができる。

【0129】

(パッケージ)

本発明によって得られる半導体発光素子を、例えば、以下のようなパッケージに実装して発光デバイスとすることができる。まず、図6 (a) ~ (c) に示すように、窒化物半導体発光素子30をリードフレーム34を備えたヒートシンク32に実装し、半導体発光素子30からリードフレーム34に導電性ワイヤー36をボンディングする。その後、透明性ガラス38でパッケージすることで発光デバイスを形成する。

【0130】

また、図6 (a) ~ (c) に代えて、図7 (a) ~ (c) に示すパッケージを用いても良い。図7では、ヒートシンク42を有するパッケージ樹脂40を準備して、ヒートシンク42上に半導体発光素子30を形成し、半導体発光素子30からリードフレーム44に導電性ワイヤー46をボンディングする。その後、シリコン等の封止樹脂48を前記半導体発光素子30上に塗布する。さらに、その上にレンズ49を形成して発光デバイスとする。図6及び図7に示す発光装置には、静電気から半導体発光素子30を保護するための保護装置31を備えていることが好ましい。

【0131】

尚、上記実施の形態では、サファイア基板上に成長した紫外発光の発光ダイオードに本件発明を適用した場合を中心に説明したが、本件発明はこれに限定されない。サファイア以外の成長基板に成長した場合や、青色等の紫外以外の波長を発光するダイオードにも適用できる。また、発光ダイオードに限らず、レーザダイオードにも適用することができる。

【0132】

【実施例】

実施例1.

本実施例では、発光波長が375nmの発光ダイオードに本件発明を適用し、図1 (a) ~ (e) に示す製造方法に従って窒化物半導体素子を作成する。

(成長用基板)

成長用基板1として、サファイヤ(C面)よりなる基板を用い、MOCVD反応容器内において水素雰囲気中、1050℃で表面のクリーニングを行った。

【0133】

(下地層2)

バッファ層3: 続いて、水素雰囲気中、510℃でアンモニアとTMG (トリメチルガリウム) を用い、基板上にGaNよりなるバッファ層3を約200 Åの膜厚で成長させた。

【0134】

高温成長層4: バッファ層3成長後、TMGのみを止めて、温度を1050℃まで上昇させ、1050℃になったら、原料ガスにTMG、アンモニアを用い、アンドープGaNよりなる高温成長の窒化物半導体4を5 μmの膜厚で成長させた。

【0135】

(n型クラッド層5)

次に、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、シランを用い、Siを $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ドープしたn型 $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$ よりなるn型クラッド層5を400 Åの膜厚で形成した。

【0136】

(活性層6)

次に、温度を800℃にして、原料ガスにTMI (トリメチルインジウム)、TMG、TMAを用い、Siドープの $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ よりなる障壁層、その上にアンドープの $\text{In}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなる井戸層を、障壁層①/井戸層①/障壁層②/井戸層②/障壁層③の順に積層した。この時、障壁層①を200 Å、障壁層②と③を40 Å、井戸層①と②を70 Åの膜厚で形成した。活性層6は、総膜厚約420 Åの多重量子井戸構造(MQW)となる。

【0137】

(p型クラッド層7)

次に、水素雰囲気中、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、 Cp_2Mg (シクロペンタジエニルマグネシウム) を用い、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなるp型クラッド層7を600 Åの膜厚で

成長させた。

【0138】

(p型コンタクト層8)

続いて、p型クラッド層上に、TMG、TMA、アンモニア、 Cp_2Mg を用いて、 Mg を $1 \times 10^{19} / cm^3$ ドープした $Al_{0.04}Ga_{0.96}N$ よりなる第1のp型コンタクト層を $0.1 \mu m$ の膜厚で成長させ、その後、ガスの流量を調整して Mg を $2 \times 10^{21} / cm^3$ ドープした $Al_{0.01}Ga_{0.99}N$ よりなる第2のp型コンタクト層を $0.02 \mu m$ の膜厚で成長させた。

【0139】

成長終了後、窒素雰囲気中、ウェハを反応容器内において、 $700^\circ C$ でアニーリングを行い、p型層7及び8をさらに低抵抗化した。

【0140】

(第1の接合層9)

アニーリング後、ウェハを反応容器から取出し、p型コンタクト層の上にRh膜を膜厚 2000 \AA で形成してp電極とした。その後、オーミックアニールを $600^\circ C$ で行った後、p電極以外の露出面に絶縁性の保護膜 SiO_2 を膜厚 $0.3 \mu m$ で形成した。

【0141】

次に、p電極の上に、 $Ni-Pt-Au-Sn-Au$ の多層膜を、膜厚 $2000 \text{ \AA}-3000 \text{ \AA}-3000 \text{ \AA}-3000 \text{ \AA}-1000 \text{ \AA}$ で形成した。ここで、 Ni は密着層、 Pt はバリア層、 Sn は第1の共晶形成層、そして Pt と Sn の間の Au 層は、 Sn がバリア層へ拡散するのを防止する役割を果たし、最外層の Au 層は第2の共晶形成層との密着性を向上させる役割を果たす。

【0142】

(第2の接合層11)

一方、導電性の支持基板として、膜厚が $200 \mu m$ で、 $Cu 30\%$ と $W 70\%$ の複合体から成る金属基板10を用い、その金属基板10の表面に、 Ti から成る密着層、 Pt から成るバリア層、そして Au から成る第2の共晶形成層を、この順で、膜厚 $2000 \text{ \AA}-3000 \text{ \AA}-12000 \text{ \AA}$ で形成した。

【0143】

次に、第1の接合層9と第2の接合層11とを対向させた状態で、接合用積層体と導電性の支持基板10とを、ヒータ温度を250℃でプレス加圧して加熱圧接した。これにより、第1の共晶形成層と第2の共晶形成層の金属を互いに拡散させて共晶を形成させた。

【0144】

(成長用基板1の除去)

次に、導電性の支持基板10を接合した接合用積層体から研削によってサファイア基板1を除去した後、露出したバッファ層3及び高温成長層4を研磨して、さらにn型クラッド層5のAlGaIn層が露出するまで研磨して、面荒れを無くした。

【0145】

(n電極)

次に、n型コンタクトとしても機能するn型クラッド層5上に、Ti-Al-Ti-Pt-Auから成る多層電極を、膜厚100Å-2500Å-1000Å-2000Å-6000Åで形成してn電極とした。その後、導電性の支持基板10を100μmまで研磨した後、導電性の支持基板10の裏面にp電極用のパッド電極13として、Ti-Pt-Auから成る多層膜を1000Å-2000Å-3000Åで成膜した。尚、p電極用のパッド電極13は、パッケージへの接合部分となるため、パッケージとの接合に適した材料が選択される。次に、ダイシングにより素子を分離した。

【0146】

得られたLED素子は、サイズが1mm×1mmであり、順方向電流20mAにおいて、373nmの紫外発光を示し、出力は4.2mW、Vfは3.47Vであった。

【0147】

実施例2.

実施例1において、第1の接合層中のp型電極を、膜厚2000ÅのAgで形成する。他の条件は実施例1と同様とする。以上によって得られるLED素子は

、出力 5. 8 mW、 V_f は 4. 2 V である。

【0 1 4 8】

実施例 3.

成長用基板 1 の除去に際し、研磨法に代えてレーザ照射法を用いた以外は、実施例 1 と同様の条件により行った。

【0 1 4 9】

(成長用基板 1 の除去)

導電性の支持基板 1 0 を接合した接合用積層体について、サファイヤ基板 1 の下地層側の反対面から、波長 2 4 8 nm の Kr F エキシマレーザを用いて、出力 6 0 0 J / c m² で、レーザ光を 1 mm × 5 0 mm の線状にして上記の反対面全面をスキャンしてレーザを照射した。レーザ照射により下地層 2 の窒化物半導体を分解して、サファイヤ基板 1 を除去した。

【0 1 5 0】

得られた LED 素子は、順方向電圧 2 0 mA において、発光ピーク波長が 3 7 3 nm であり、 V_f は 3. 4 7 V、発光出力は 4. 2 mW であった。さらに、実施例 1 と比較して、サファイア基板を研磨する必要がないので、製造に要する時間を大幅に短縮することができた。従来の素子に比べ、発光出力が大きく向上した。

【0 1 5 1】

実施例 4.

実施例 3 と同様の条件により、窒化物半導体素子を作製した。さらに、蛍光体として YAG とグループ 2 から選択された青色系蛍光体とを含有した Si O₂ をコーティング層として窒化物半導体素子の全面に形成した。

これにより、演色性のよい白色を呈し、自己吸収が少なく、変換効率の高い窒化物半導体発光素子が得られた。

【0 1 5 2】

実施例 5.

実施例 3 と同様の条件により、窒化物半導体素子を作製したが、本実施例では導電性基板上に複数の窒化物半導体素子をドット状などに配列させて形成した。

この複数の窒化物半導体素子を一部に露出面を設けて、パッケージングした。さらに露出面に蛍光体として YAG とグループ 2 から選択された青色系蛍光体とを含有した SiO_2 をコーティング層として形成した。

これにより、演色性のよい白色を呈する窒化物半導体素子が複数個配列し、大面積で白色発光する窒化物半導体発光装置ができた。これは、照明用の光源として利用可能である。

【0153】

実施例 6.

本実施例では、発光波長が 365 nm の発光ダイオードに本件発明を適用し、図 1 (a) ~ (e) に示した製造方法に従い、図 5 (a) 及び (b) に示す構造の窒化物半導体素子を作成する。

(成長用基板)

成長用基板 1 として、サファイヤ (C 面) よりなる基板を用い、MOCVD 反応容器内において水素雰囲気中、1050℃で表面のクリーニングを行った。

【0154】

(下地層 2)

バッファ層 3：続いて、水素雰囲気中、510℃でアンモニアと TMG (トリメチルガリウム) を用い、基板上に GaN よりなるバッファ層 2 を約 200 Å の膜厚で成長させた。

【0155】

高温成長層 4：バッファ層成長後、TMG のみを止めて、温度を 1050℃まで上昇させ、1050℃になったら、原料ガスに TMG、アンモニアを用い、アンドープ GaN よりなる高温成長の窒化物半導体を 5 μm の膜厚で成長させた。

【0156】

(n 型クラッド層 5)

次に、1050℃で TMG、TMA、アンモニア、シランを用い、Si を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした n 型 Al_{0.3}Ga_{0.7}N よりなる n 型クラッド層 5 を 2.5 μm の膜厚で形成した。

【0157】

(活性層 6)

次に、温度を 900℃ にして、原料ガスに TMI (トリメチルインジウム)、TMG、TMA を用い、Si を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ よりなる障壁層、その上にアンドープの $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ よりなる井戸層を、障壁層①/井戸層①/障壁層②/井戸層②/障壁層③/井戸層③/障壁層④の順に積層した。この時、障壁層①と②と③と④をそれぞれ 370 Å、井戸層①と②と③をそれぞれ 80 Å の膜厚で形成した。障壁層④のみアンドープとした。活性層 6 は、総膜厚約 1700 Å の多重量子井戸構造 (MQW) となる。

【0158】

(p 型クラッド層 7)

次に、水素雰囲気中、1050℃ で TMG、TMA、アンモニア、 Cp_2Mg (シクロペンタジエニルマグネシウム) を用い、Mg を $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなる p 型クラッド層 7 を 370 Å の膜厚で成長させた。

【0159】

(p 型コンタクト層 8)

続いて、p 型クラッド層上に、TMG、TMA、アンモニア、 Cp_2Mg を用いて、Mg を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ よりなる第 1 の p 型コンタクト層を 0.1 μm の膜厚で成長させ、その後、ガスの流量を調整して Mg を $2 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ よりなる第 2 の p 型コンタクト層を 0.02 μm の膜厚で成長させた。

【0160】

成長終了後、窒素雰囲気中、ウェハを反応容器内において、700℃ でアニーリングを行い、p 型層 7 及び 8 をさらに低抵抗化した。

【0161】

(第 1 の接合層 9)

アニーリング後、ウェハを反応容器から取出し、p 型コンタクト層 8 の上に Rh 膜を膜厚 2000 Å で形成して p 電極とした。その後、オーミックアニールを

600℃で行った後、p電極以外の露出面に絶縁性の保護膜SiO₂を膜厚0.3μmで形成した。

【0162】

次に、p電極の上に、Rh-Ir-Ptの多層膜を形成した。

【0163】

(第2の接合層11)

一方、導電性の支持基板10として、膜厚が200μmで、Cu30%とW70%の複合体から成る金属基板を用い、その金属基板10の表面に、Tiから成る密着層、Ptから成るバリア層、そしてPdから成る第2の共晶形成層を、この順で、膜厚2000Å-3000Å-12000Åで形成した。

【0164】

次に、第1の接合層9と第2の接合層11とを対向させた状態で、接合用積層体と導電性基板とを、ヒータ温度を250℃でプレス加圧して加熱圧接した。これにより、第1の共晶形成層と第2の共晶形成層の金属を互いに拡散させて共晶を形成させた。

【0165】

(成長用基板1の除去)

導電性の支持基板10を接合した接合用積層体について、サファイヤ基板1の下地層側の反対面から、波長248nmのKrFエキシマレーザを用いて、出力600J/cm²で、レーザ光を1mm×50mmの線状にして上記の反対面全面をスキャンしてレーザを照射した。レーザ照射により下地層2の窒化物半導体を分解して、サファイヤ基板1を除去した。さらにはn型Al_{0.3}Ga_{0.7}Nより成るn型クラッド層5の残り膜厚が2.2μm程度になるまで研磨して面荒れを無くした。

【0166】

(n電極)

次に、n型コンタクトとしても機能するn型クラッド層5上に、Ti-Al-Ni-Auから成る多層電極を形成してn電極12とした。その後、導電性の支持基板10を100μmまで研磨した後、導電性の支持基板10の裏面にp電極

用のパッド

電極 13 として、Ti-Pt-Au-Sn-Au から成る多層膜を 2000 \AA - 3000 \AA - 3000 \AA - 30000 \AA - 1000 \AA で成膜した。次に、ダイシングにより素子を分離した。図 5 (a) 及び (b) に示すように、n 電極と p 電極は、それぞれの半導体層表面の全面に亘って格子状に形成した。この時、格子間の開口部が n 側と p 側で互いに重ならないように、互い違いに形成した。

【0167】

得られた LED 素子は、サイズが $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ であり、順方向電流 20 mA において、 365 nm の紫外発光を示し、出力は 2.4 mW 、 V_f は 3.6 V であった。

【0168】

実施例 7.

本実施例は、実施例 1～6 の紫外発光 LED 素子と異なり、青色 LED 素子に本件発明を適用する。本実施例では、発光波長が 460 nm と長いため、GaN 層による発光の自己吸収は殆どない。従って、実施例 1～6 と異なり、高温下地層である GaN 層を残して n 型コンタクト層として機能させることができる。

(成長用基板)

成長用基板として、サファイヤ (C 面) よりなる基板を用い、MOCVD 反応容器内において水素雰囲気中、 1050°C で表面のクリーニングを行った。

【0169】

(下地層)

バッファ層：続いて、水素雰囲気中、 510°C でアンモニアと TMG (トリメチルガリウム) を用い、基板上に GaN よりなるバッファ層 2 を約 200 \AA の膜厚で成長させた。

【0170】

(n 型コンタクト層)

バッファ層成長後、TMG のみを止めて、温度を 1050°C まで上昇させ、 1050°C になったら、原料ガスに TMG、アンモニア、シランを用い、Si が $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープした n 型 GaN よりなる n 型コンタクト層を $5\text{ }\mu\text{m}$ の

膜厚で成長させた。

【0171】

(n型クラッド層)

次に、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、シランを用い、Siを $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ドープしたn型Al_{0.18}Ga_{0.82}Nよりなるn型クラッド層5を400Åの膜厚で形成した。

【0172】

(活性層)

次に、温度を800℃にして、原料ガスにTMI、TMG、TMAを用い、SiドープのGa_{0.45}Nよりなる障壁層、その上にアンドープのInGa_{0.45}Nよりなる井戸層を、障壁層/井戸層/障壁層/井戸層/障壁層の順に積層した。このとき、障壁層を200Å、井戸層を50Åの膜厚で形成した。活性層は、総膜厚約700Åの多重量子井戸構造(MQW)となる。

【0173】

(p型クラッド層)

次に、水素雰囲気中、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、Cp₂Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)を用い、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたAl_{0.2}Ga_{0.8}Nよりなるp型クラッド層7を600Åの膜厚で成長させた。

【0174】

(p型コンタクト層)

続いてクラッド層上にTMG、アンモニア、Cp₂Mgを用いて、Mgを $2 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ ドープしたGa_{0.45}Nよりなるp型コンタクト層を0.15μmの膜厚で成長させた。

【0175】

成長終了後、窒素雰囲気中、ウェハを反応容器内において、700℃でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化した。

【0176】

(第1の接合層)

アニーリング後、ウェハを反応容器から取出し、p 型コンタクト層の上に R h 膜を膜厚 2 0 0 0 Å で形成して p 電極とした。その後、オーミックアニールを 6 0 0 °C で行った後、p 電極以外の露出面に絶縁性の保護膜 S i O ₂ を膜厚 0 . 3 μ m で形成した。

【0 1 7 7】

次に、p 電極の上に、N i - P t - A u - S n - A u の多層膜を、膜厚 2 0 0 0 Å - 3 0 0 0 Å - 3 0 0 0 Å - 3 0 0 0 0 Å - 1 0 0 0 Å で形成した。ここで、N i は密着層、P t はバリア層、S n は第 1 の共晶形成層、そして P t と S n の間の A u 層は、S n がバリア層へ拡散するのを防止する役割を果たし、最外層の A u 層は第 2 の共晶形成層との密着性を向上させる役割を果たす。

【0 1 7 8】

(第 2 の接合層)

一方、導電性基板として、膜厚が 2 0 0 μ m で、C u 3 0 % と W 7 0 % の複合体から成る金属基板を用い、その金属基板の表面に、T i から成る密着層、P t から成るバリア層、そして A u から成る第 2 の共晶形成層を、この順で、膜厚 2 0 0 0 Å - 3 0 0 0 Å - 1 2 0 0 0 Å で形成した。

【0 1 7 9】

次に、第 1 の接合層と第 2 の接合層とを対向させた状態で、接合用積層体と導電性基板とを、ヒータ温度を 2 5 0 °C でプレス加圧して加熱圧接した。これにより、第 1 の共晶形成層と第 2 の共晶形成層の金属を互いに拡散させて共晶を形成させた。

【0 1 8 0】

次に、導電性基板を接合した接合用積層体について、サファイア基板の下地層側の反対面から、波長 2 4 8 n m の K r F エキシマレーザを用いて、出力 6 0 0 J / c m ² で、レーザ光を 1 m m × 5 0 m m の線状にして上記の反対面全面をスキャンしてレーザを照射した。レーザ照射により下地層の窒化物半導体を分解して、サファイア基板を除去した。さらに n 型コンタクト層が露出するまで研磨して面荒れを無くした。

【0 1 8 1】

(n 電極)

次に、n 型コンタクト層上に、Ti-Al-Ti-Pt-Au から成る多層電極を、膜厚 $100\text{Å}-2500\text{Å}-1000\text{Å}-2000\text{Å}-6000\text{Å}$ で形成して n 電極とした。その後、導電性基板を $100\mu\text{m}$ まで研磨した後、導電性基板の裏面に p 電極用のパッド電極として、Ti-Pt-Au から成る多層膜を $1000\text{Å}-2000\text{Å}-3000\text{Å}$ で成膜した。次に、ダイシングにより素子を分離した。

【0182】

得られた LED 素子は、サイズが $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ であり、順方向電流 20mA において、 460nm の青色発光を呈した。

【0183】

実施例 8.

実施例 7 と同様の条件により、窒化物半導体素子を作製した。さらに、蛍光物質として YAG を含有した SiO_2 をコーティング層として窒化物半導体素子の全面に形成した。

これにより、白色を呈する窒化物半導体発光素子が得られた。

【0184】

実施例 9.

実施例 7 と同様の条件により、窒化物半導体素子を作製したが、本実施例では導電性の支持基板上に複数の窒化物半導体素子をドット状などに配列させて形成した。この複数の窒化物半導体素子を一部に露出面を設けて、パッケージングした。さらに露出面に蛍光物質として YAG を含有した SiO_2 をコーティング層として形成した。

これにより、白色を呈する窒化物半導体素子が複数個配列し、大面積で白色発光する窒化物半導体発光装置ができた。これは、照明用光源として利用可能である。

【0185】

実施例 10.

本実施例では、発光波長 365nm の発光ダイオードに本件発明を適用し、図

8及び9に示すようにn型組成傾斜層を備えた層構成を有し、図5に示す電極構造を持った窒化物半導体素子を作成する。

(成長用基板)

成長用基板として、サファイヤ(C面)よりなる基板を用い、MOCVD反応容器内において水素雰囲気中、1050℃で表面のクリーニングを行った。

【0186】

(下地層2)

バッファ層：続いて、水素雰囲気中、510℃でアンモニアとTMG(トリメチルガリウム)を用い、基板上にGaNよりなるバッファ層2を約200Åの膜厚で成長させた。

高温成長層：バッファ層成長後、TMGのみを止めて、温度を1050℃まで上昇させ、1050℃になったら、原料ガスにTMG、アンモニアを用い、アンドープGaNよりなる高温成長の窒化物半導体を5μmの膜厚で成長させた。

【0187】

(組成傾斜層26)

組成傾斜層：高温成長層成長後、さらに同様の温度で、原料ガスにTMG、TMA、アンモニアを用い、組成傾斜AlGaN層26を0.4μmの膜厚で成長させた。この組成傾斜層26は、高温成長層とn型クラッド層との格子不整合を緩和させるためのもので、アンドープのGaNからSiを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型Al_{0.07}Ga_{0.93}NまでAlの混晶比とSiのドープ量とを徐々に大きくして形成した。

【0188】

(n型クラッド層5)

次に、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、シランを用い、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型Al_{0.07}Ga_{0.93}Nよりなるn型クラッド層5を2.5μmの膜厚で形成した。

【0189】

(活性層6)

次に、温度を900℃にして、原料ガスにTMI(トリメチルインジウム)、

TMG、TMAを用い、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$ よりなる障壁層、その上にアンドープの $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$ よりなる井戸層を、障壁層①／井戸層①／障壁層②／井戸層②／障壁層③／井戸層③／障壁層④の順に積層した。この時、障壁層①と②と③と④をそれぞれ200 Å、井戸層①と②と③をそれぞれ60 Åの膜厚で形成した。障壁層④のみアンドープとした。

【0190】

(p型クラッド層7)

次に、水素雰囲気中、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、 Cp_2Mg (シクロペンタジエニルマグネシウム)を用い、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}\text{N}$ よりなるp型クラッド層7を270 Åの膜厚で成長させた。

【0191】

(p型コンタクト層8)

続いて、p型クラッド層7上に、TMG、TMA、アンモニア、 Cp_2Mg を用いて、Mgを $4 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ よりなる第1のp型コンタクト層を0.1 μmの膜厚で成長させ、その後、ガスの流量を調整してMgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ よりなる第2のp型コンタクト層を0.02 μmの膜厚で成長させた。

【0192】

成長終了後、窒素雰囲気中、ウェハを反応容器内において、700℃でアニーリングを行い、p型層7及び8をさらに低抵抗化した。

【0193】

(第1の接合層9)

アニーリング後、ウェハを反応容器から取出し、p型コンタクト層の上にRh膜を膜厚2000 Åで形成してp電極とした。その後、オーミックアニールを600℃で行った後、p電極以外の露出面に絶縁性の保護膜 SiO_2 を膜厚0.3 μmで形成した。

【0194】

次に、p電極の上に、Rh-Ir-Ptの多層膜を形成した。

【0195】

(第2の接合層11)

一方、導電性基板10として、膜厚が $200\mu\text{m}$ で、Cu15%とW85%の複合体から成る金属基板を用い、その金属基板の表面に、Tiから成る密着層、Ptから成るバリア層、そしてPdから成る第2の共晶形成層を、この順で、膜厚 2000\AA – 3000\AA – 12000\AA で形成した。

【0196】

次に、第1の接合層9と第2の接合層11とを対向させた状態で、接合用積層体と導電性基板10とを、ヒータ温度を 230°C でプレス加圧して加熱圧接した。これにより、第1の共晶形成層と第2の共晶形成層の金属を互いに拡散させて共晶を形成させた。

【0197】

(成長用基板の除去)

導電性基板10を接合した接合用積層体について、サファイヤ基板1の下地層側の反対面から、波長 248nm のKrFエキシマレーザを用いて、出力 $600\text{J}/\text{cm}^2$ で、レーザ光を $1\text{mm}\times 50\text{mm}$ の線状にして上記の反対面全面をスキャンしてレーザを照射した。レーザ照射により下地層2の窒化物半導体を分解して、サファイヤ基板1を除去した。さらに、下地層2と組成傾斜層26と、さらにはn型Al_{0.3}Ga_{0.7}Nより成るn型クラッド層5の残り膜厚が $2.2\mu\text{m}$ 程度になるまで研磨して面荒れを無くした。

【0198】

(n電極12)

次に、n型コンタクト層上に、Ti-Al-Ni-Auから成る多層電極を形成してn電極12とした。n電極12は、光取り出し効率を考慮して、全面に形成せず、開口率が70%となるように形成した。その後、導電性基板を $100\mu\text{m}$ まで研磨した後、導電性基板10の裏面にp電極用のパッド電極13として、Ti-Pt-Au-Sn-Auから成る多層膜を 2000\AA – 3000\AA – 3000\AA – 30000\AA – 1000\AA で成膜した。次に、ダイシングにより素子を

分離した。図5(a)及び(b)に示すように、n電極12とp電極16は、それぞれの半導体層表面の全面に亘って格子状に形成した。この時、格子間の開口部がn側とp側で互いに重ならないように、互い違いに形成した。

【0199】

得られたLED素子の特性は、図11のようになった。図11は、順方向電流に対する駆動電圧(V_f)と出力の変化をパルス電流(Pulse)と直流電流(DC)とについて示したものである。この素子は、室温でパルス電流500mA(パルス幅2μsec、デューティー1%)において、365nmの紫外発光を示し、出力は118mW、駆動電圧4.9V、外部量子効率6.9%で、さらに室温で直流電流500mAにおいて、365nmの紫外発光を示し、出力は100mW、駆動電圧4.6V、外部量子効率5.9%であった。

【0200】

比較例1.

(成長用基板)

成長用基板として、サファイヤ(C面)よりなる基板を用い、MOCVD反応容器内において水素雰囲気中、1050℃で表面のクリーニングを行った。

【0201】

(下地層)

バッファ層：続いて、水素雰囲気中、510℃でアンモニアとTMG(トリメチルガリウム)を用い、基板上にGaNよりなるバッファ層2を約200Åの膜厚で成長させた。

【0202】

高温成長層：バッファ層成長後、TMGのみを止めて、温度を1050℃まで上昇させ、1050℃になったら、原料ガスにTMG、アンモニアを用い、アンドープGaNよりなる高温成長の窒化物半導体を5μmの膜厚で成長させた。

【0203】

組成傾斜層：高温成長層成長後、さらに同様の温度で、原料ガスにTMG、TMA、アンモニアを用い、組成傾斜AlGaN層を0.4μmの膜厚で成長させた。この組成傾斜層は、高温成長層とn型クラッド層との格子不整合を緩和させる

ためのもので、アンドープのGa_{0.93}NからSiを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型Al_{0.07}Ga_{0.93}NまでAlの混晶比とSiのドープ量とを徐々に大きくして形成した。

【0204】

(n型クラッド層)

次に、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、シランを用い、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型Al_{0.07}Ga_{0.93}Nよりなるn型クラッド層5を2.5μmの膜厚で形成した。

【0205】

(活性層)

次に、温度を900℃にして、原料ガスにTMI（トリメチルインジウム）、TMG、TMAを用い、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたAl_{0.09}Ga_{0.91}Nよりなる障壁層、その上にアンドープのIn_{0.01}Ga_{0.99}Nよりなる井戸層を、障壁層①／井戸層①／障壁層②／井戸層②／障壁層③／井戸層③／障壁層④の順に積層した。この時、障壁層①と②と③と④をそれぞれ200Å、井戸層①と②と③をそれぞれ60Åの膜厚で形成した。障壁層④のみアンドープとした。

【0206】

(p型クラッド層)

次に、水素雰囲気中、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、Cp₂Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたAl_{0.38}Ga_{0.62}Nよりなるp型クラッド層7を270Åの膜厚で成長させた。

【0207】

(p型コンタクト層)

続いて、p型クラッド層上に、TMG、TMA、アンモニア、Cp₂Mgを用いて、Mgを $4 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたAl_{0.07}Ga_{0.93}Nよりなる第2のp型コンタクト層を0.1μmの膜厚で成長させ、その後、ガスの流量を調整してMgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたAl_{0.07}Ga_{0.93}

Nよりなる第2のp型コンタクト層を $0.02\mu\text{m}$ の膜厚で成長させた。

【0208】

成長終了後、窒素雰囲気中、ウェハを反応容器内において、 700°C でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化した。

【0209】

(電極)

第2のp型コンタクト層から一部をn型クラッド層が露出するまでエッチングし、n電極を形成するための面を設け、第2のp型コンタクト層上にRh電極を、露出したn型クラッド層上にTi-Al-Ni-Auを形成した。

【0210】

得られたLED素子は、図12の(a)に示す発光スペクトルを示した。実施例10によって得られた発光スペクトルは図12の(b)であり、GaNの吸収が、発光スペクトルに大きく影響することがわかる。

【0211】

実施例11.

実施例10において、図10に示すように、n型クラッド層5を2層に分ける。その他の点は、実施例10と同様にしてLEDを作成する。

(n型クラッド層5)

1050°C でTMG、TMA、アンモニア、シランを用い、Siを $1\times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドープしたn型Al $_{0.07}$ Ga $_{0.93}$ Nよりなる第1のn型窒化物半導体層5aを $1.7\mu\text{m}$ の膜厚で形成し、さらにその上に、Siを $2\times 10^{17}/\text{cm}^3$ ドープしたn型Al $_{0.07}$ Ga $_{0.93}$ Nよりなる第2のn型窒化物半導体層5bを $0.8\mu\text{m}$ の膜厚で形成し、第1のn型窒化物半導体層5aと第2のn型窒化物半導体層5bとでもって、n型クラッド層5とした。

これによって得られたLED素子は、実施例10よりも駆動電圧が 0.3V 程度下がり、また長時間発光でも素子劣化は小さかった。

【0212】

実施例12.

実施例11において、活性層6を次のようにした。他の点は、実施例11と同

様にしてLEDを作製する。

(活性層 6)

次に、温度を900℃にして、原料ガスにTMI、TMG、TMAを用い、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたAl_{0.09}Ga_{0.91}Nよりなる障壁層、その上にアンドープのIn_{0.01}Ga_{0.99}Nよりなる井戸層を、障壁層①/井戸層①/障壁層②/井戸層②/障壁層③/井戸層③/障壁層④/井戸層④/障壁層⑤/井戸層⑤/障壁層⑥の順に積層した。このとき、障壁層①～⑥をそれぞれ200 Å、井戸層①～⑤をそれぞれ150 Åの膜厚で形成した。これによって得られたLED素子は、出力が実施例11とほぼ同等で、さらに単色性が向上した。

【0213】

実施例13.

実施例10において、n型電極を形成後、露出しているn型コンタクト層の表面にストライプ形状で凹凸形成を行う。凹部の深さは1.5 μmとし、凹部幅を3 μm、凸部幅を3 μmとする。その他の条件は同様とする。このディンプル加工により、さらに光取り出し効率を向上できる。

【0214】

実施例14.

実施例10もしくは11で得られる素子について、n型電極を形成後、絶縁性のZrO₂（屈折率2.2）から成る保護膜19を膜厚1.5 μmで成膜する。さらに、図13に示すように、保護膜19に3 μm間隔で凹凸を形成する。凸部の平面形状は円形であって、凹部の深さは1.0 μmとする。これにより、光取り出し効率がさらに向上する。本実施例ではZrO₂を用いたが、その他に、Nb₂O₅（屈折率2.4）やTiO₂（屈折率2.7）を用いても同程度の効果が得られる。

【0215】

実施例15.

実施例14において、形成する保護膜19の凸部を保護膜ZrO₂の凸部をテーパー角60°形状とする。本実施例によれば、実施例12よりもさらに光取り

出し効率が向上する。

【0216】

実施例 16.

実施例 10 と同様の方法により LED 素子を得る。

続いて、金属パッケージ上に LED 素子を載置し、導電性ワイヤーにて外部電極と LED 素子との電氣的導通を図った後、以下の方法により窒化物系半導体を含む発光素子の上に図 14 に示されるようなコーティング層 14 を形成する。

①まず、LED 素子の電極上にレジストあるいはポリイミドによる膜を形成する。②次に、上述したように、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体とエチルシリケートの加水分解溶液と高沸点溶媒との混合溶液を調整し、蛍光体が均一に分散するように攪拌して塗布液を調整する。③スプレーコーティング方法により、支持基板上および保護膜を形成した部分を除く LED 素子の上面および側面上に塗布液を付着させる。④150℃の温度で 30 分間乾燥させることにより一次硬化を行い膜厚数十 μm の層を形成する。⑤形成された層上に蛍光体を含まないエチルシリケートの加水分解溶液を含浸させる。⑥最後に、レジストあるいはポリイミドによる膜を除去し、240℃の温度で 30 分間乾燥させることにより二次硬化を行う。以上①から⑥の工程により、総膜厚が 5～10 μm である窒化物系半導体層の少なくとも露出面上にある連続した層であり、且つ、LED 素子の電極上を除く素子の上面、側面および角の上に配置され、ほぼ均一な膜厚 20～30 μm のコーティング層 14 が形成される。

【0217】

本実施例にかかる発光装置は、青色から紫外線領域の光を出光する発光素子を共に使用しても劣化しない無機物を材料として蛍光体を発光素子の上に固着しており、長時間使用しても発光色のバラツキの少ない発光装置を提供できる。また、少なくとも発光素子の発光観測面をほぼ均一な膜厚で覆うコーティング層 14 を形成することにより、本実施例に係る発光装置は、発光観測方向が異なっても、色温度の変化が少ない発光装置とすることが可能である。さらに、発光素子からの発光が観測される全ての面に蛍光体を含有するコーティング層が形成され、支持基板を光が透過することはないため、従来のサファイア基板を使用した発光

素子と比較して、蛍光体により波長変換された光の取り出し効率が向上する。また、熱伝導性の良い支持基板を使用することにより、従来のサファイア基板を使用した発光素子と比較して、放熱性が向上する。

【0218】

実施例 17.

図 14 に示されるようにエッチングにより支持基板上の P N 各半導体側面を露出させた後、実施例 16 と同様に調製した塗布液、あるいはセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体をシリコン樹脂に含有させた材料を用いたスクリーン印刷によりコーティング層を形成させる。ここで、蛍光体をシリコン樹脂に含有させた材料を使用する場合は、温度 150℃1 時間の条件のもとで硬化を行う。こうして出来上がった半導体ウエハーを、スクライブラインを引いた後、ダイシングにより分割させ発光素子として L E D チップを形成させる。

【0219】

このように、ウェハ状態のときに蛍光体を含むコーティング層 14 を形成することにより、金属パッケージ等に L E D チップを載置して発光装置を形成する前段階、即ち蛍光体を含むコーティング層が形成された L E D チップの段階で発光色の検査および選別を行うことが可能であるため、発光装置の製品歩留まりが向上する。また、本実施例に係る L E D チップは、上記コーティング層 14 を形成した L E D チップに対する発光観測方向が異なっても、色温度の変化が少ない発光素子とすることが可能である。

【0220】

実施例 18.

図 15 は、本実施例にかかる半導体発光素子の模式的な断面図を示す。

実施例 16 において、成長用基板を除去した後、光の取り出しを向上させるため、n 型窒化物半導体層の露出面および／または半導体層の側面を R I E により凹凸（ディンプル加工）を形成する。本実施例においては、図 15 に示されるように特に n 型クラッド層 5 に対してディンプル加工を行ったが、n 型クラッド層 5 から活性層 6、p 型クラッド層 7 および p 型コンタクト層 8 にかけてディンプ

ル加工を行っても構わない。その凹凸の断面形状は、メサ型あるいは逆メサ型、そして、平面形状は島状、格子状、矩形状、円状あるいは多角形状とすることができる。このようなディンプル加工を行った露出面および半導体層の側面に対して、実施例 15 と同様にコーティング層 14 を形成する。

このように形成することにより、発光素子からの光の取り出し効率を向上させ、また、長時間使用しても発光色のバラツキの少ない発光装置を提供できる。

【0221】

実施例 19.

本実施例では、実施例 16 と同様の条件によって窒化物半導体素子を作製するが、支持基板上に複数の窒化物半導体素子をドット状などに配列させて形成する。エッチングにより窒化物半導体素子の側面の一部に露出面を設け、実施例 15 と同様の方法によりコーティング層 14 を形成する。最後に、支持基板を金属パッケージ等の支持体上に載置し、発光素子の正負一対の両電極と外部電極との電氣的導通を図ることにより発光装置を形成する。

【0222】

これにより、発光素子からの光と、蛍光体により該発光素子からの光が波長変換された光との混色光が出光可能な発光素子が複数個配列し、大面積で混色光を発することが可能な発光装置とすることができる。このような発光装置は、照明用光源として利用可能である。

【0223】

実施例 20.

本実施例では、実施例 16 において得られた半導体発光素子を、図 7 に示すようなパッケージに実装する。ヒートシンクを備えたパッケージ 40 の開口部底面に半導体発光素子 30 をエポキシ樹脂にてダイボンドする。ここでダイボンドに用いられる接合部材は特に限定されず、Au-Sn 合金や導電性材料が含有された樹脂やガラス等を用いることができる。含有される導電性材料は Ag が好ましく、含有量が 80%～90%である Ag ペーストを用いると放熱性に優れて且つ接合後の応力が小さい発光装置が得られる。次に、ダイボンドされた半導体発光素子 30 の各電極と、パッケージ 40 の開口部底面から露出された各リード電極

44 とをそれぞれ Au ワイヤ 46 にて電氣的に接続する。

【0224】

次に、フェニルメチル系シリコン樹脂組成物 100 wt % (屈折率 1.53) に対して、拡散剤として平均粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 、吸油量 $70\ \text{ml}/100\ \text{g}$ である軽質炭酸カルシウム (屈折率 1.62) を 3 wt % 含有させ、自転公転ミキサーにて 5 分間攪拌を行う。次に攪拌処理により生じた熱を冷ますため、30 分間放置し樹脂を定温に戻し安定化させる。こうして得られた硬化性組成物 48 をパッケージ 40 の開口部内に、開口部の両端部上面と同一平面ラインまで充填させる。最後に、 $70^\circ\text{C} \times 3$ 時間、及び $150^\circ\text{C} \times 1$ 時間熱処理を施す。これにより、開口部の両端部上面から中央部にかけてほぼ左右対称の放物線状に凹みを有する発光面が得られる。また、硬化性組成物の硬化物からなる封止部材 48 は、拡散剤の含有量の多い第 1 の層と、第 1 の層より前記拡散剤の含有量の少ないもしくは含有していない第 2 の層との 2 層に分離しており、半導体発光素子の表面は第 1 の層にて被覆されている。これにより、半導体発光素子から発光される光を効率良く外部へ取り出すことができると共に、発光の均一性が良好となる。第 1 の層は、開口部の底面から半導体発光素子の表面にかけて連続して形成されていることが好ましく、これにより、発光面の形状を滑らかな開口部とすることができ、本実施例にかかる発光デバイスは、発光素子からの出光を無駄なく主面側から出光させることができ、従来と比較して薄型化しつつ導光板の光入射面に対して広範囲に光を入射させることができる。

【0225】

実施例 21.

実施例 20 において、封止部材 48 中に蛍光物質を含有させる以外は、同様にして発光でデバイスを形成する。蛍光物質は、Y、Gd、Ce の希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蔭酸で共沈させ、これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムとを混合して混合原料を得る。さらにフラックスとしてフッ化バリウムを混合した後坩堝に詰め、空气中 1400°C の温度で 3 時間焼成することにより焼成品が得られる。焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して中心粒径が $8\ \mu\text{m}$ である (Y_{0.995}Gd_{0.}

005) $2.750\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.250}$ 蛍光物質を形成する。蛍光体を含有させることにより、半導体発光装置からの光と、該発光装置の光の一部が蛍光体により波長変換された光との混色光が得られる発光デバイスとすることができる。

【0226】

実施例 22.

実施例 16 によって得られた発光素子に、蛍光体を備えた本発明に記載のパッケージ方法により、発光デバイスを形成する。蛍光体として、 $\text{BaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}$ と $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}$ とを用いる。この発光デバイスは青緑色の発光を呈する。

【0227】

実施例 23.

本実施例では、本発明を適用してレーザを構成した場合について説明する。図 16～18 を参照しながら説明する。まず、図 16 (a) に示すように、サファイア基板 61 の上に、n 型窒化物半導体層 62、活性層 63、p 型窒化物半導体層 64 の積層体が形成される。

(バッファ層)

本実施例では、成長用基板 61 としてサファイアを用いる。まず、2 インチ ϕ 、C 面を主面とするサファイアよりなる異種基板 61 を MOVPE 反応容器内にセットし温度を 500°C にしてトリメチルガリウム (TMG)、アンモニア (NH_3) を用い、GaN よりなるバッファ層を 200 \AA の膜厚で成長させる。

【0228】

(下地層)

バッファ層形成後、温度を 1050°C にして、TMG、アンモニアを用い、アンドープ GaN よりなる窒化物半導体層を $4\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。この層は、素子構造を形成する各層の成長において下地層 (成長基板) として作用する。下地層としてこの他に ELOG (Epitaxially Laterally Overgrowth) 成長させた窒化物半導体を用いると結晶性が良好な成長基板が得られる。ELOG 成長層の具体例としては、異種基板上に、窒化物半

導体層を成長させ、その表面に窒化物半導体の成長が困難な保護膜を設ける等して形成したマスク領域と、窒化物半導体を成長させる非マスク領域とをストライプ状に設け、その非マスク領域から窒化物半導体を成長させることで、膜厚方向への成長に加えて横方向への成長が成されることにより、マスク領域にも窒化物半導体が成長して成膜させたものや、異種基板上に成長させた窒化物半導体層に開口部を設け、その開口部側面から横方向への成長が成されて成膜されたもの等が挙げられる。

【0229】

次に、窒化物半導体からなる下地層の上に、積層構造体を構成する各層を形成する。

(n型コンタクト層)

続いて1050℃で、同じく原料ガスにTMG、アンモニアガス、不純物ガスにシランガスを用い、Siを $4.5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたGaNよりなるn型コンタクト層を2.25 μm の膜厚で成長させる。このn型コンタクト層の膜厚は2～30 μm であればよい。

【0230】

(クラック防止層)

次に、TMG、TMI (トリメチルインジウム)、アンモニアを用い、温度を800℃にしてIn_{0.06}Ga_{0.94}Nよりなるクラック防止層を0.15 μm の膜厚で成長させる。なお、このクラック防止層は省略可能である。

【0231】

(n型クラッド層)

次に、温度を1050℃にして、原料ガスにTMA (トリメチルアルミニウム)、TMG及びアンモニアを用い、アンドープのAlGaNよりなるA層を25 Åの膜厚で成長させ、続いてTMAを止め、不純物ガスとしてシランガスを用い、Siを $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたGaNよりなるB層を25 Åの膜厚で成長させる。そしてこの操作をそれぞれ160回繰り返してA層とB層を交互に積層し、総膜厚8000 Åの多層膜 (超格子構造) よりなるn型クラッド層を成長させる。この時、アンドープAlGaNのAlの混晶比としては、0.05以

上 0.3 以下の範囲であれば、十分にクラッド層として機能する屈折率差を設けることができる。

【0232】

(n 型光ガイド層)

次に、同様の温度で原料ガスに TMG 及びアンモニアを用い、アンドープの GaN よりなる n 型光ガイド層を $0.1\ \mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。この層は、n 型不純物をドーピングさせてもよい。

【0233】

(活性層)

次に、温度を 800°C にして、原料に TMI (トリメチルインジウム)、TMG 及びアンモニアを用い、不純物ガスとしてシランガスを用い、Si を $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドープした $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなる障壁層を $100\ \text{\AA}$ の膜厚で成長させる。続いてシランガスを止め、アンドープの $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ よりなる井戸層を $50\ \text{\AA}$ の膜厚で成長させる。この操作を 3 回繰り返し、最後に障壁層を積層させて総膜厚 $550\ \text{\AA}$ の多重量子井戸構造 (MQW) の活性層を成長させる。

【0234】

(p 型キャップ層)

次に、同様の温度で、原料ガスに TMA、TMG 及びアンモニアを用い、不純物ガスとして Cp_2Mg (シクロペンタジエニルマグネシウム) を用い、Mg を $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドープした AlGaIn よりなる p 型電子閉じ込め層を $100\ \text{\AA}$ の膜厚で成長させる。

【0235】

(p 型光ガイド層)

次に、温度を 1050°C にして、原料ガスに TMG 及びアンモニアを用い、アンドープの GaN よりなる p 型光ガイド層を $750\ \text{\AA}$ の膜厚で成長させる。この p 型光ガイド層はアンドープとして成長させるが、Mg をドーピングさせてもよい。

【0236】

(p 型クラッド層)

続いて、1050℃でアンドープAl_{0.16}Ga_{0.84}Nよりなる層を25Åの膜厚で成長させ、続いてTMGを止め、Cp₂Mgを用いてMgドープGaNよりなる層を25Åの膜厚で成長させ、総膜厚0.6μmの超格子層よりなるp型クラッド層を成長させる。p型クラッド層は少なくとも一方がAlを含む窒化物半導体層を含み、互いにバンドギャップエネルギーが異なる窒化物半導体層を積層した超格子で作製した場合、不純物はいずれも一方の層に多くドーピングして、いわゆる変調ドーピングを行うと結晶性がよくなる傾向にあるが、両方に同じようにドーピングさせてもよい。

【0237】

(p型コンタクト層)

最後に1050℃でp型クラッド層の上にMgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドーピングしたp型GaNよりなるp型コンタクト層を150Åの膜厚で成長させる。p型コンタクト層はp型の $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($x \leq 0$ 、 $y \leq 0$ 、 $x + y \leq 1$)で構成することができ、好ましくはMgをドーピングしたGaNとすればp電極と最も好ましいオーミック接触が得られる。反応終了後、反応容器内において窒素雰囲気中でウエハを700℃でアニーリングして、p型層を更に低抵抗化する。

こうして、図16(a)に示すように、サファイア基板61の上に、n型窒化物半導体層62、活性層63、p型窒化物半導体層64の積層体が形成される。

【0238】

(n型層露出及び共振器面形成)

以上のようにして窒化物半導体を形成した後、ウエハを反応容器から取り出し、最上層のp型コンタクト層の表面にSiO₂よりなる保護膜を形成してRIE(反応性イオンエッチング)を用いSiCl₄ガスによりエッチングする。これによって、図16(b)に示すように、共振器面となる活性層端面を露出させてエッチング端面を共振器端面とする。

【0239】

(基板露出)

次に、SiO₂をウエハ全面に形成した後、その上にn型コンタクト層の露出

面を除いてレジスト膜を形成し、図 16 (c) に示すように、基板が露出するまでエッチングする。共振器面など側面にもレジスト膜が形成されているので、エッチング後には、先に形成させた共振器面などの側面 (p 型層と、活性層と、n 型層の一部と、を含む) と、共振器面と基板との間の n 型層との 2 段になった端面が形成されることになる。

【0240】

(ストライプ状凸部 (リッジ) 形成)

次に、図 16 (d) に示すように、ストライプ状の導波路領域を形成する。最上層の p 型コンタクト層のほぼ全面に CVD 装置により、Si 酸化物 (主として SiO_2) よりなる保護膜を $0.5\ \mu\text{m}$ の膜厚で形成した後、保護膜の上に幅 $3\ \mu\text{m}$ のストライプ形状のマスクをかけ、RIE 装置により CF_4 ガスを用いて SiO_2 をエッチングしその後 SiCl_4 により窒化物半導体層を p 型ガイド層が露出するまでエッチングし、活性層よりも上にストライプ状の凸部 64a が形成される。

【0241】

(第 1 の絶縁膜)

SiO_2 マスクをつけたまま、p 型半導体層 64 の表面に ZrO_2 よりなる第 1 の絶縁膜を形成する。この第 1 の絶縁膜 65 は後に分割され易いように絶縁膜を形成させない部分を設けてもよい。第 1 の絶縁膜を形成後、バッファード液に浸漬して、ストライプ状凸部の上面に形成した SiO_2 を溶解除去し、リフトオフ法により SiO_2 と共に、p 型コンタクト層上 (更には n 型コンタクト層上) にある ZrO_2 を除去する。これにより、ストライプ状凸部の上面は露出され、凸部の側面は ZrO_2 で覆われた構造となる。

【0242】

(p 側オーミック電極)

次に、図 17 (a) に示すように、p 型コンタクト層上の凸部最表面の第 1 の絶縁膜上に p 側オーミック電極 65 を形成させる。この p 側オーミック電極 65 は、Ni と Au からなる。電極形成後、それぞれを酸素：窒素が 1：99 の割合の雰囲気中で、 600°C でアニーリングすることで、p 側オーミック電極を合金

化し、良好なオーミック特性を得る。

【 0 2 4 3 】

(第 2 の絶縁膜)

次いで、ストライプ状凸部上の p 側オーミック電極の一部にレジストを塗布し、Si 酸化物 (主として Si O₂) と Ti 酸化膜 (Ti O₂) の多層膜からなる第 2 の絶縁膜を $\lambda / 4 n$ の膜厚で 2 ペア (4 層) の条件で、エッチングされた底面及び側面に形成することでミラーを形成する。このとき p 側オーミック電極は露出するようにしておく。

【 0 2 4 4 】

(p 側パッド電極)

次に、図 1 7 (a) に示すように、上記の絶縁膜を覆うように p 側パッド電極 6 6 を形成する。p 側パッド電極 6 6 は、密着層、バリア層、共晶層からなり、各層は、p 型半導体層側からとして Rh O - P t - A u の順に膜厚 2 0 0 0 Å - 3 0 0 0 Å - 6 0 0 0 Å で形成する。

【 0 2 4 5 】

(第 1 の支持基板貼り合わせ前保護膜)

p 側パッド電極 6 6 形成後、ウエハのほぼ全面を覆うようにレジスト膜 6 7 を膜厚 3 μ m で形成する。

【 0 2 4 6 】

他方、第 1 の支持基板 6 8 を用意する。第 1 の支持基板 6 8 としては、膜厚が 4 2 5 μ m であるサファイアを用いる。図 1 7 (b) に示すように、このサファイアと上記で得られる窒化物半導体層の p 型半導体層側との間にエポキシ樹脂系接着シート 6 9 を挟んで貼り合わせる。この場合、前記窒化物半導体は、p 側パッド電極形成後に設けられる保護膜を介して接合される。熱プレスによって温度約 1 5 0 °C で約 1 時間、加熱することで接合させる。

【 0 2 4 7 】

(成長基板分離)

次に、図 1 7 (c) に示すように、成長基板であるサファイア基板 6 1 を研磨によって除去する。更に、n 型コンタクト層が露出するまで研磨し、K O H 及び

コロイダルシリカ (K_2SiO_3) を用いてケミカルポリッシュ研磨して面の荒れを無くす。

【0248】

(n側電極及びn側メタライズ層)

次に、図18(a)に示すように、前記n型コンタクト層上にn側金属層70をTi-Al-Ti-Pt-Snの順に膜厚100Å-2500Å-1000Å-2000Å-6000Åで形成する。Ti-Al層がn側電極であり、その上のTi-Pt-Snは共晶のためのメタライズ層である。

【0249】

他方、第2の支持基板71を用意する。膜厚が200μmでありCu20%、W80%から成る第2の支持基板71の表面にメタライズ層72をTi-Pt-Auの順に膜厚2000Å-3000Å-12000Åで形成する。

【0250】

(第2の支持基板接合)

次に、図18(b)に示すように、前記n側金属層70と、第2の支持基板のメタライズ層72とを接合させて、両者を貼り合わせる。240℃でプレス圧力をかける。ここで共晶ができる。

【0251】

(第1の支持基板分離)

上記のように、第1の支持基板68と第2の支持基板71とによって挟まれた状態の窒化物半導体層のウエハを、約200℃まで昇温させる。これにより、エポキシ系接着シート69の接着力を低下させて、図19(a)に示すように、第1の支持基板68を分離させることができる。その後、図19(b)に示すように、p側パッド電極の上に形成していた保護膜(レジスト)67を除去し、ダイシングを行ってチップ化する。

【0252】

以上のようにして、図19(c)に示す窒化物半導体レーザ素子が得られる。このレーザ素子は、しきい値電流密度1.5kA/cm²、しきい値電圧3.5Vである。

【0253】

実施例 24.

本実施例では、第2の保護膜形成工程までは実施例23と同様に形成する。

(充填材)

図17(a)に示すように、RhO-Pt-Auの順で積層されてなるp側パッド電極66をp側オーミック電極65の上に形成させる。p側パッド電極66は、密着層、バリア層、共晶層からなり、各層は、p型半導体層側からRhO-Pt-Auの順に膜厚 2000Å — 3000Å — 6000Å で形成する。次いで、エッチングされた溝部にポリイミドを塗布法により形成し、ウエハ全体の平坦化を行う。

【0254】

他方、第1の支持基板68を用意する。第1の支持基板68としては、膜厚が $425\mu\text{m}$ であるサファイアを用い、接合剤としてAuSnからなる共晶材を用いる。図17(b)に示すように、この共晶材を上記で得られる窒化物半導体層のp型半導体層側と接合させる。この場合、前記p側パッド電極形成後に設けられる保護膜を介して接合される。熱プレスによって温度 240°C で10分間、加熱することで接合させる。

【0255】

(成長基板分離)

次に、図17(c)に示すように、成長基板であるサファイア基板61を研磨によって除去する。更に、n型コンタクト層が露出するまで研磨し、KOH及びコロイダルシリカ(K_2SiO_3)を用いてケミカルポリッシュ研磨して面の荒れを無くす。

【0256】

(n側電極及びn側メタライズ層)

フッ酸を用いて第2の保護膜として形成したSi酸化膜を除去する。次に、図18(a)に示すように、n型コンタクト層上にn型金属層70をTi-Al—Ti—Pt—Auの順に膜厚 100Å — 2500Å — 1000Å — 2000Å — 6000Å で形成する。

【0257】

他方、第2の支持基板71を用意する。膜厚が $200\mu\text{m}$ でありCu20%、W80%から成る第2の支持基板71の表面にメタライズ層72をTi-Pt-Pdの順に膜厚 2000\AA – 3000\AA – 12000\AA で形成する。

【0258】

(第2の支持基板接合)

次に、図18(b)に示すように、前記n側金属層70と、第2の基板のメタライズ層72とを接合させて、両者を貼り合わせる。240℃でプレス圧力をかける。ここで共晶ができる。

【0259】

(第1の支持基板分離)

上記のように、第1の支持基板68と第2の支持基板71とによって挟まれた状態の窒化物半導体層のウエハを、約200℃に昇温する。これにより、図19(a)に示すように、エポキシ系樹脂シート69の接着力を低下させて、第1の基板68を分離させることができる。その後、図19(b)に示すように、p側パッド電極の上に形成していた保護膜(ポリイミド)を除去した後、酸素プラズマによりポリイミド充填層の除去を行った後、ダイシングを行う。

【0260】

以上のようにして得られる窒化物半導体レーザ素子は、しきい値電流密度 $1.5\text{ kA}/\text{cm}^2$ 、しきい値電圧3.5Vである。

【0261】

実施例25.

本実施例では、幅 $3\mu\text{m}$ のリッジを、 $60\mu\text{m}$ 間隔で30本有するマルチストライプ型の窒化物半導体レーザ素子を形成させる。その他の点は、実施例23と同様である。図20(a)にマルチストライプ型の窒化物半導体レーザを示す。図面の簡単のため、図20(a)ではリッジ本数を15本にしている。このようなマルチストライプ型の場合、リッジ本数が多くなることで横幅(リッジと垂直な方向の端面の幅)が大きくなり、バー状のレーザ素子となる。リッジがこのように1次元方向に複数形成されることで、高出力を有することができる。本実施

例で得られた窒化物半導体レーザ素子は、室温において 1.5 kA/cm^2 、しきい値電圧 3.5 V であった。このとき、各ストライプからは均一にレーザ光が発振されており、最大出力は 10 W である。

【0262】

また、本実施例で得られるマルチストライプ型の窒化物半導体レーザは、重ねて（スタック化）用いることもできる。例えば、図 20（b）のように、バー状のレーザ素子を重ねて 2 次元方向に複数のリッジを設けてスタック型半導体レーザとすることで、超高出力の半導体レーザ素子とすることができる。本実施例のマルチストライプ型窒化物半導体レーザ素子ひとつで最大出力が 10 W であるが、これらを 10 個重ねて用いるスタック型窒化物半導体レーザ素子では、約 100 W という超高出力とすることができる。また、このとき、室温において 1.5 kA/cm^2 、しきい値電圧 3.5 V であり、各ストライプからは均一にレーザ光が発振される。

【0263】

【発明の効果】

本発明の窒化物半導体素子の製造方法によれば、成長用基板上に窒化物半導体の積層体を良好な結晶性で成長させた後、所定の熱膨張係数を持った支持基板を貼り合せて、成長用基板の剥離を行うため、窒化物半導体層の欠けや割れを防止しながら、歩留まり良く製造することができる。また、活性層からの発光を自己吸収する窒化物半導体層を成長用基板と共に除去することにより、高効率の発光素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明に係る窒化物半導体素子の製造方法の一実施形態における製造工程を示す模式断面図である。

【図 2】 図 2（a）及び（b）は、成長基板、窒化物半導体層、及び支持基板の熱膨張係数 A 、 B 、及び C の間に $C > A > B$ の関係がある場合のウエハの反りを示す模式図である。

【図 3】 図 3（a）～（d）は、成長基板、窒化物半導体層、及び支持基板の熱膨張係数 A 、 B 、及び C の間に $A > B > C$ の関係がある場合のウエハの反

りを示す模式図である。

【図 4】 図 4 (a) ~ (d) は、成長基板、窒化物半導体層、及び支持基板の熱膨張係数 A、B、及び C の間に $A \geq C > B$ の関係がある場合のウエハの反りを示す模式図である。

【図 5】 図 5 (a) 及び (b) は、本発明に係る窒化物半導体素子の一実施形態を示す平面図及び断面図である。

【図 6】 図 6 (a) ~ (c) は、本発明に係る窒化物半導体素子に用いるパッケージの一例を示す斜視図、上面図及び断面図である。

【図 7】 図 7 (a) ~ (c) は、本発明に係る窒化物半導体素子に用いるパッケージの別例を示す斜視図、上面図及び断面図である。

【図 8】 図 8 は、図 1 とは別の実施形態を示す工程図である。

【図 9】 図 9 は、図 8 に示す実施形態における窒化物半導体素子の層構成を示す模式断面図である。

【図 10】 図 10 は、図 8 とはさらに別の実施形態を示す工程図である。

【図 11】 図 11 (a) 及び (b) は、実施例 10 に係る窒化物半導体素子の特性を示す図である。

【図 12】 図 12 は、実施例 10 に係る窒化物半導体素子と従来の窒化物半導体との特性を比較した図である。

【図 13】 図 13 は、図 5 と異なる実施形態の窒化物半導体素子を示す模式断面図である。

【図 14】 図 14 は、蛍光体を含むコーティング層を形成した実施形態を示す模式断面図である。

【図 15】 図 15 は、n 型窒化物半導体層の表面にディンプルを形成した実施形態を示す模式断面図である。

【図 16】 図 16 (a) ~ (d) は、実施例 23 に係る窒化物半導体素子の製造方法を示す工程図である。

【図 17】 図 17 (a) ~ (c) は、図 16 の続きの工程を示す工程図である。

【図 18】 図 18 (a) ~ (b) は、図 17 の続きの工程を示す工程図で

ある。

【図 19】 図 19 (a) ~ (c) は、図 18 の続きの工程を示す工程図である。

【図 20】 図 20 (a) 及び (b) は、実施例 25 に係る窒化物半導体レーザを示す模式断面図である。

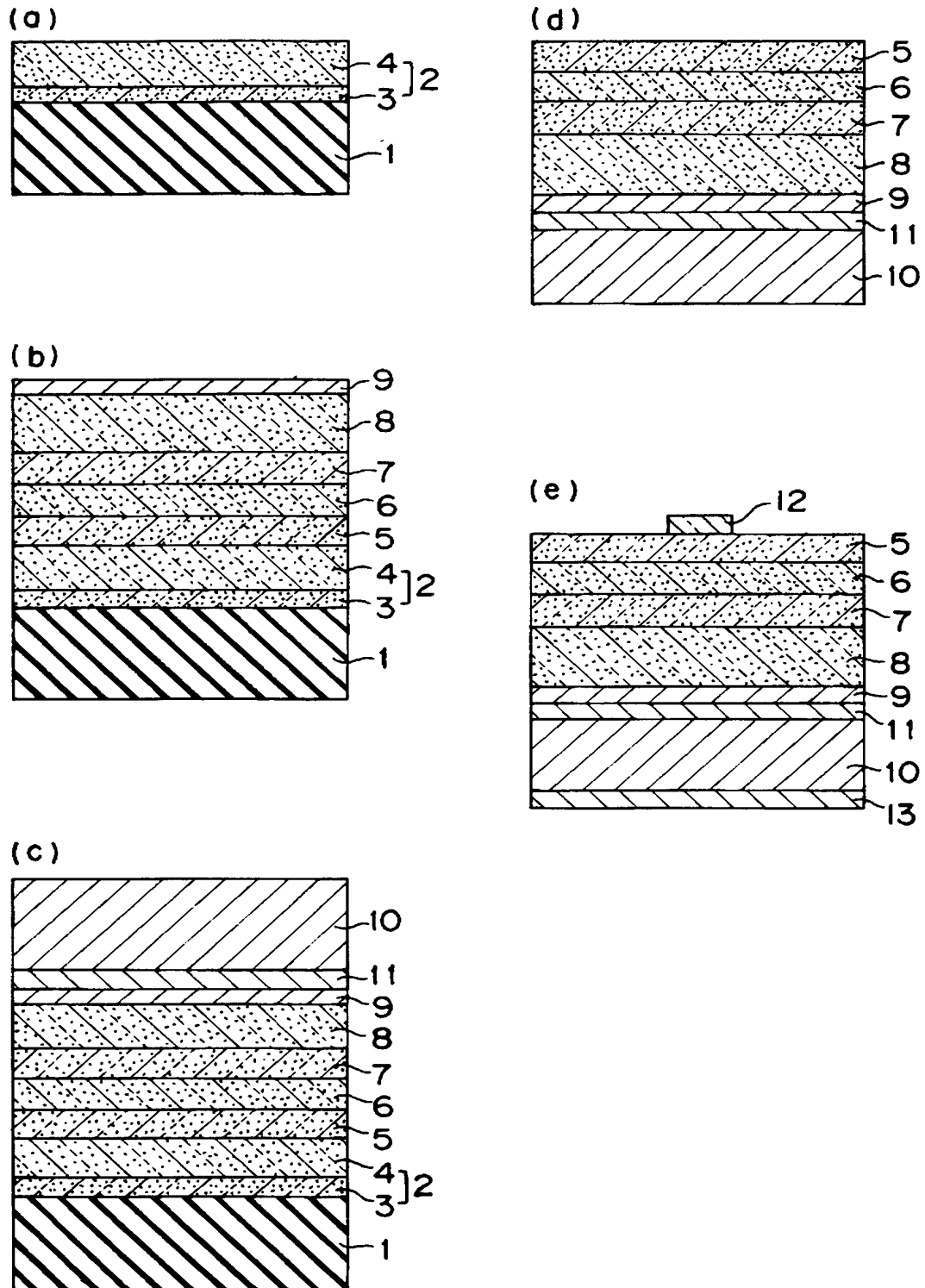
【図 21】 従来の窒化物半導体素子の構造を示す模式断面図である。

【符号の説明】

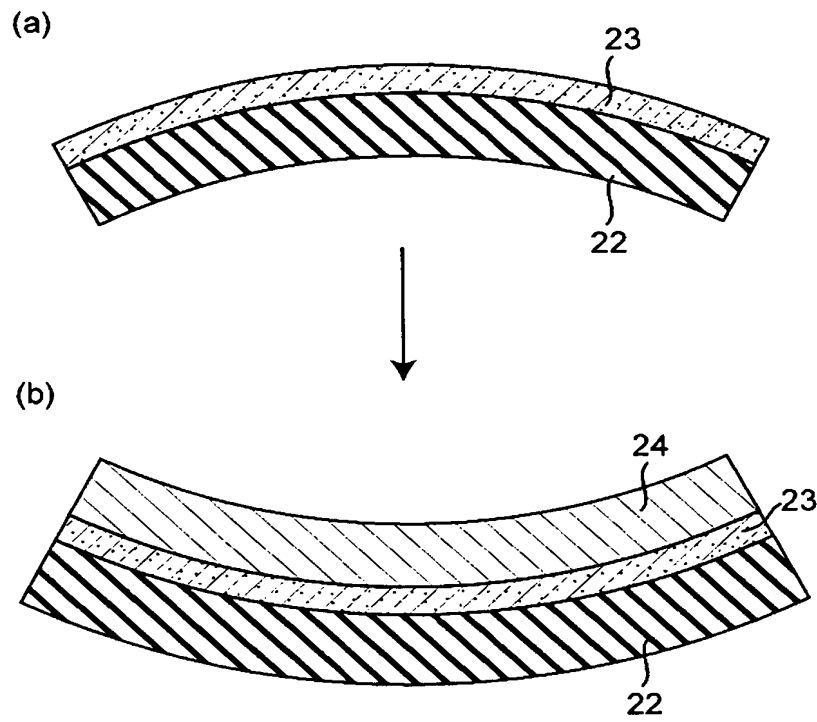
1 成長用基板、2 下地層、3 バッファ層、4 高温成長層、5 n型クラッド層、6 活性層、7 p型クラッド層、8 p型コンタクト層、9 第1の接合層、10 導電性基板、11 第2の接合層、12 n電極、13 p電極用パッド電極、14 コーティング層。

【書類名】 図面

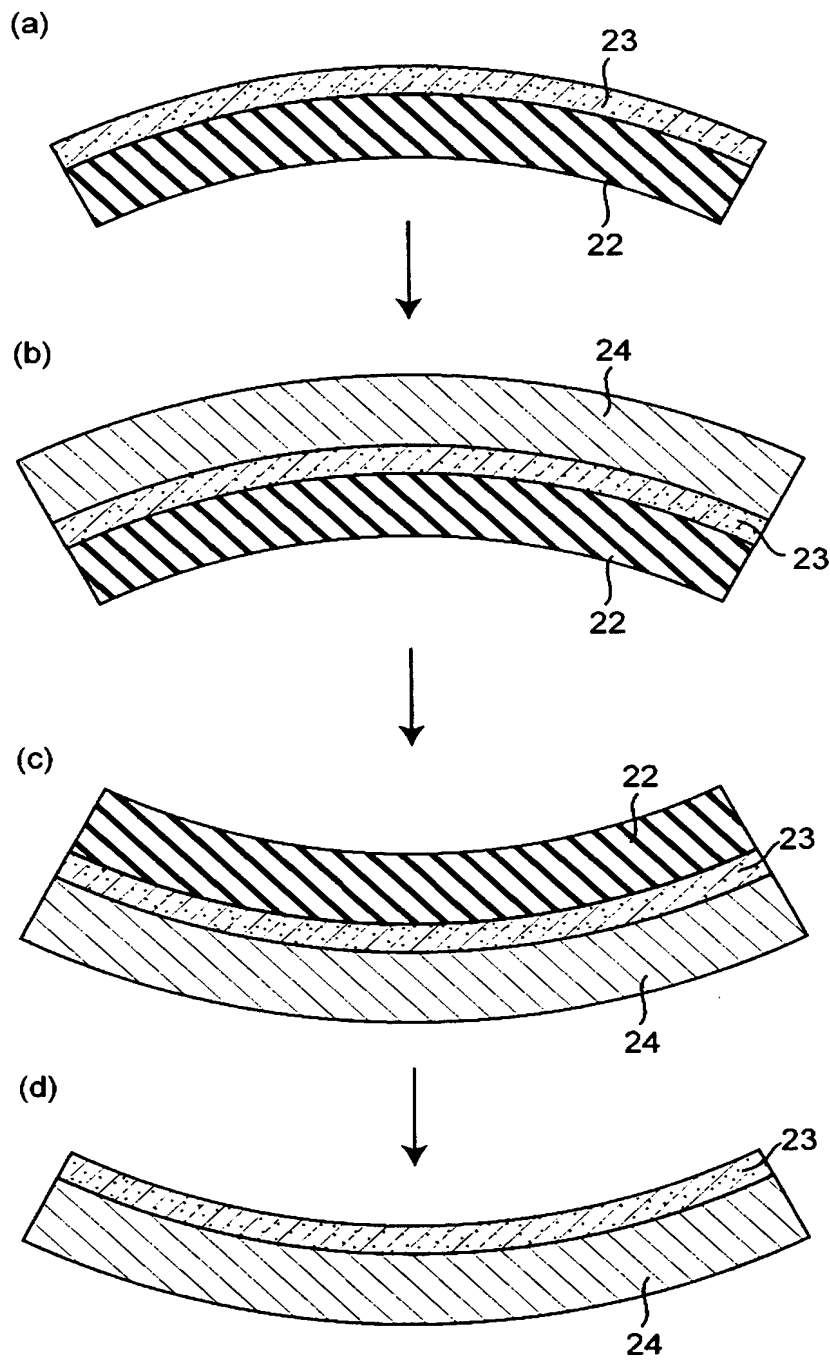
【図 1】



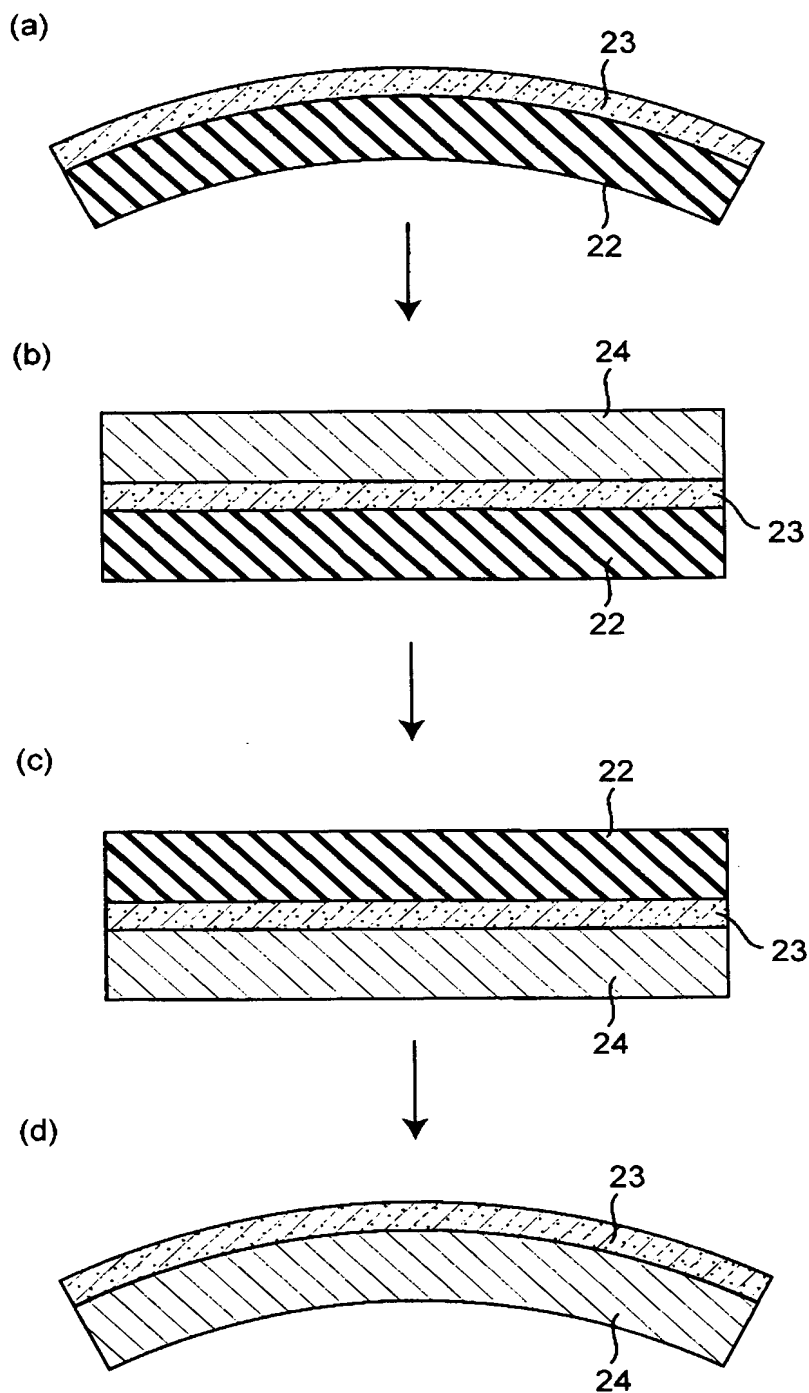
【図 2】



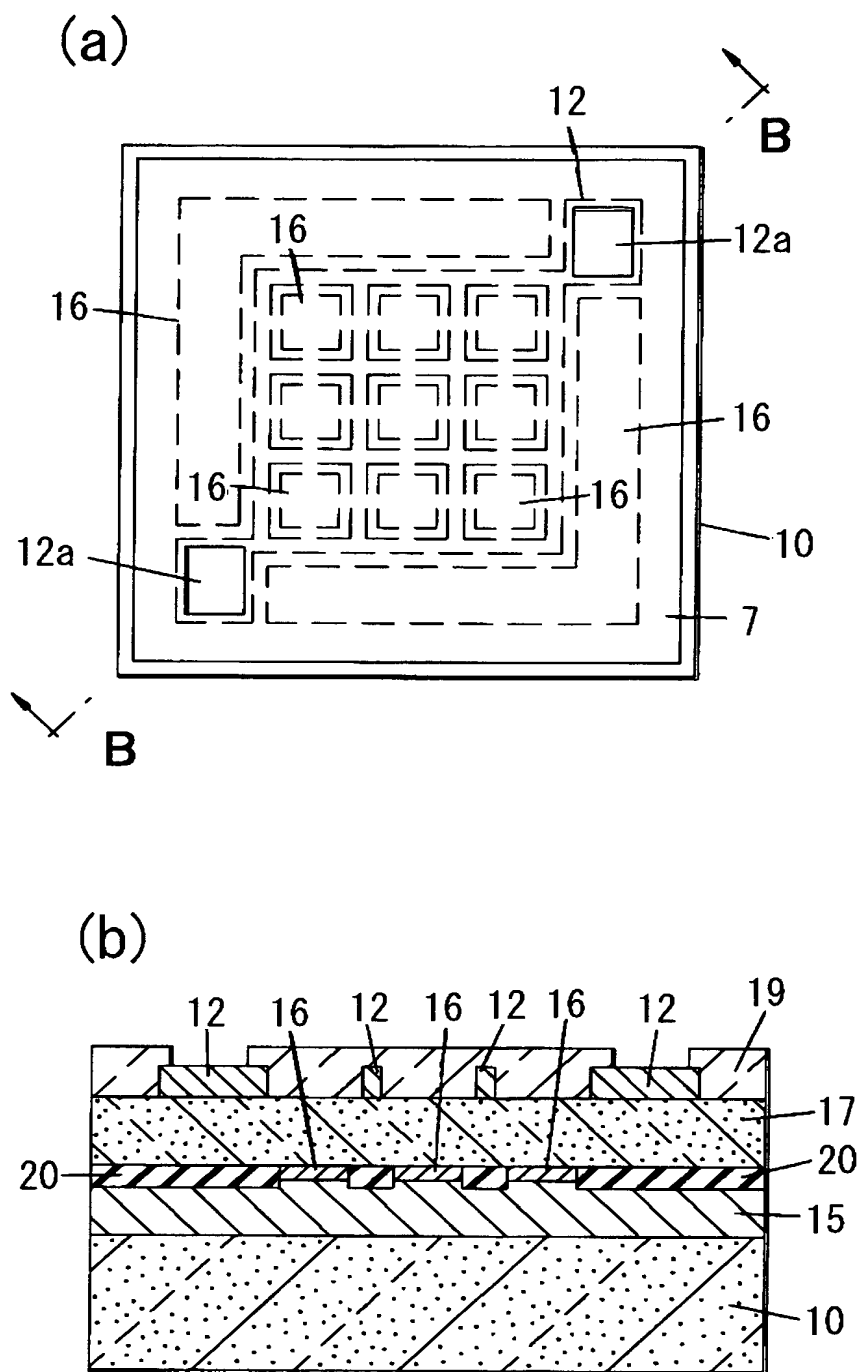
【図 3】



【図 4】

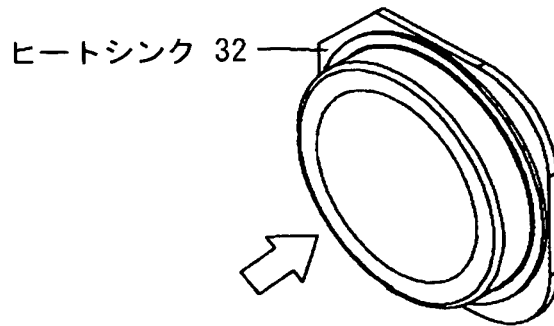


【図 5】

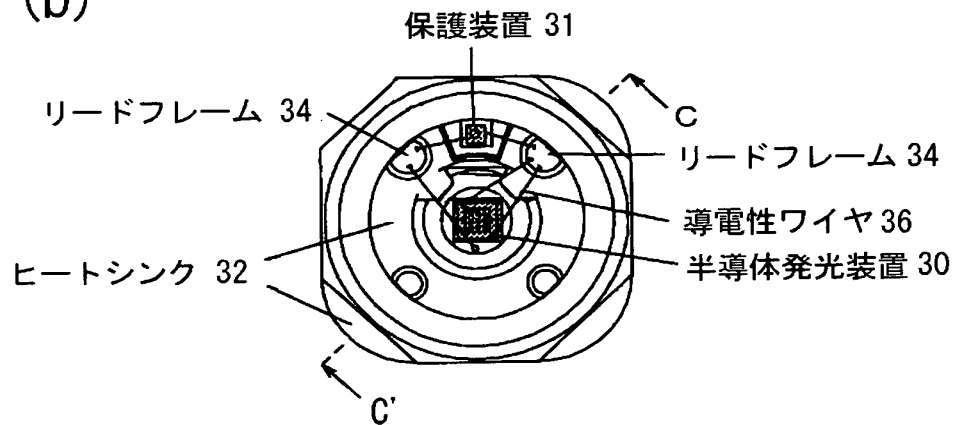


【図 6】

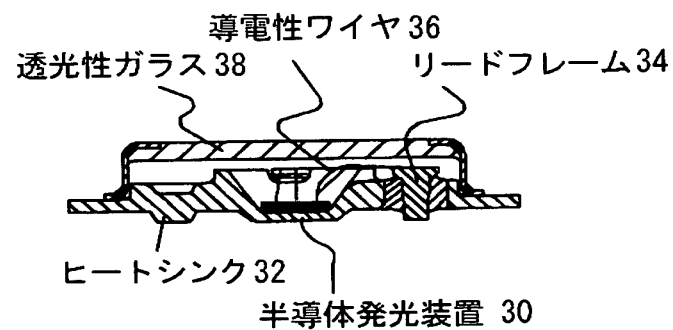
(a)



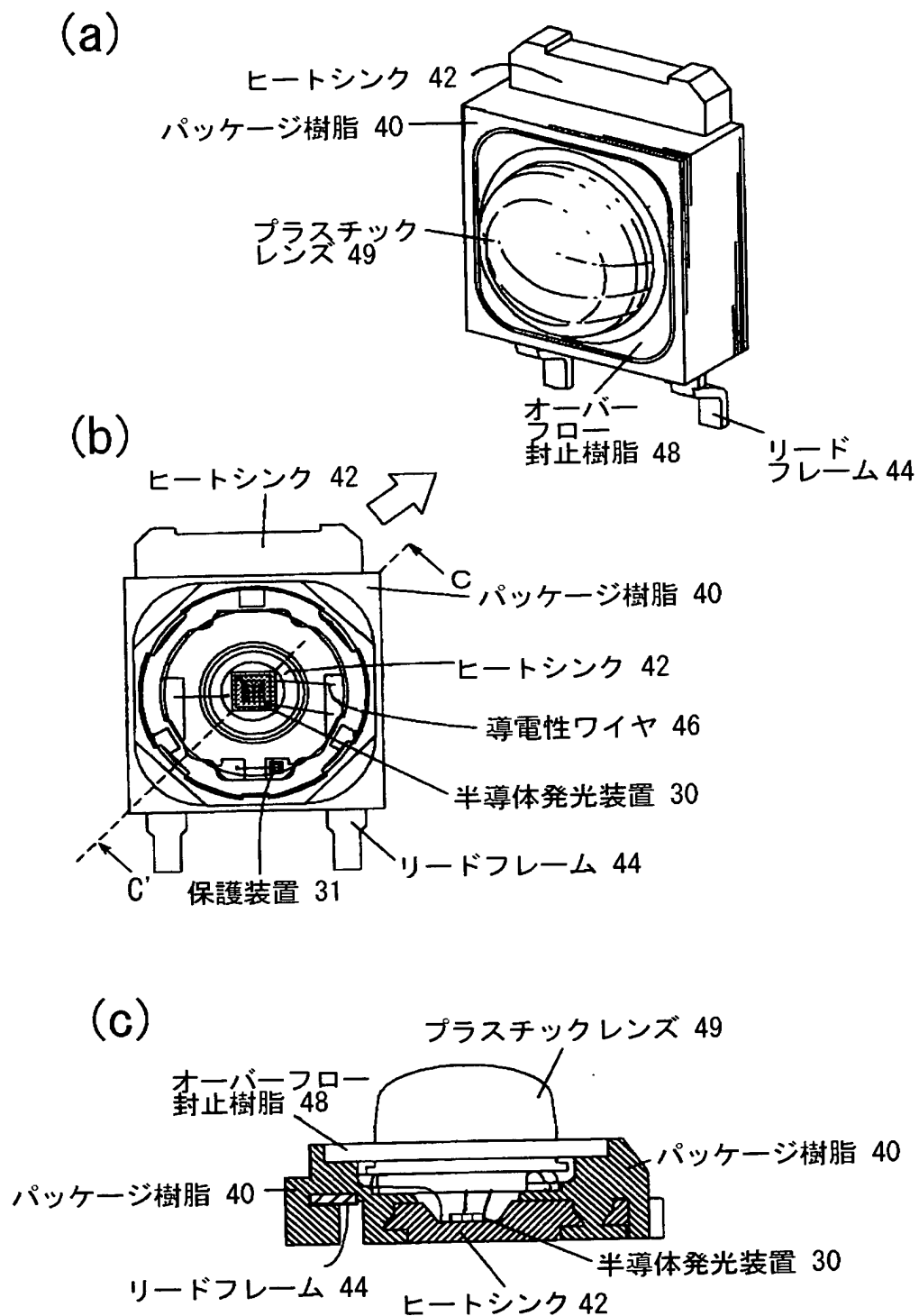
(b)



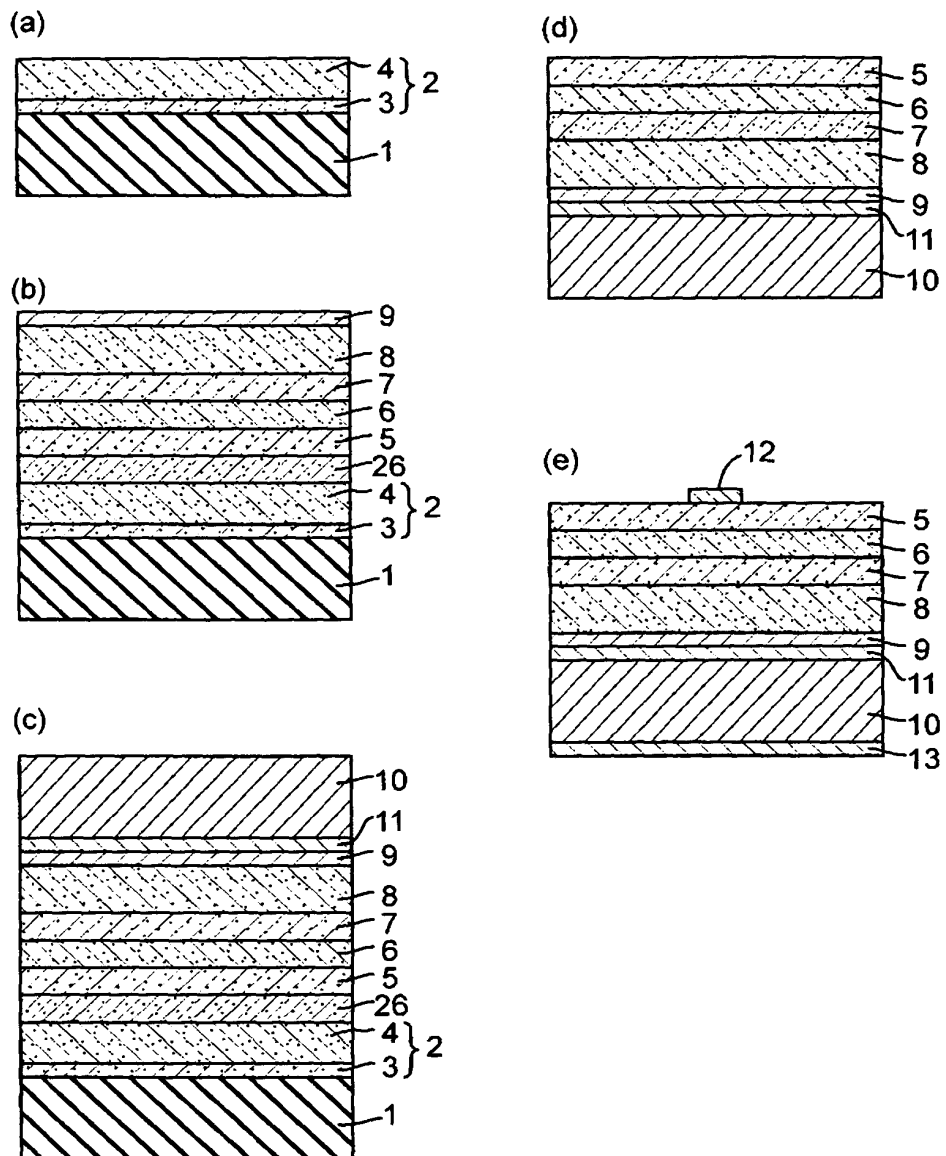
(c)



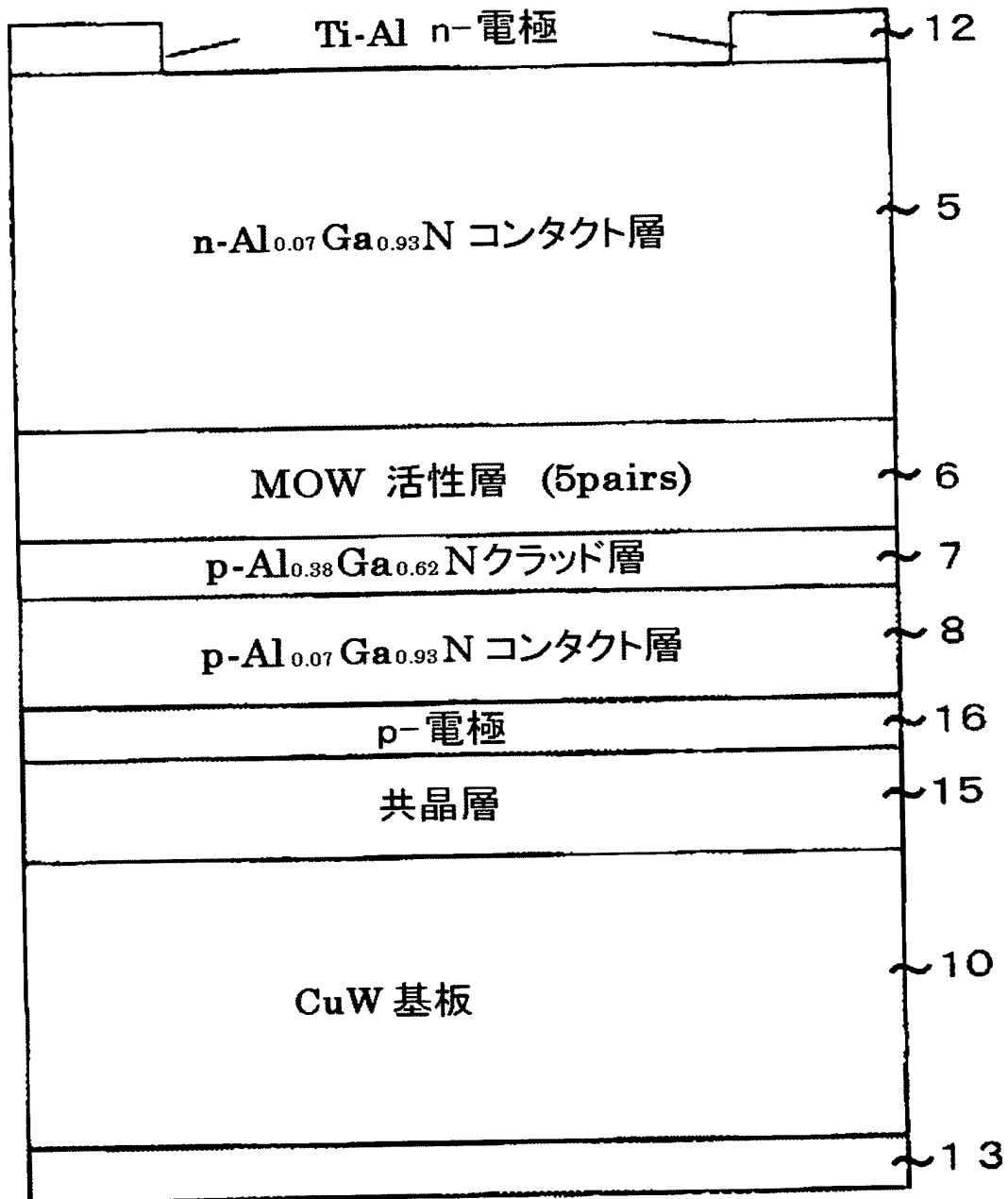
【図 7】



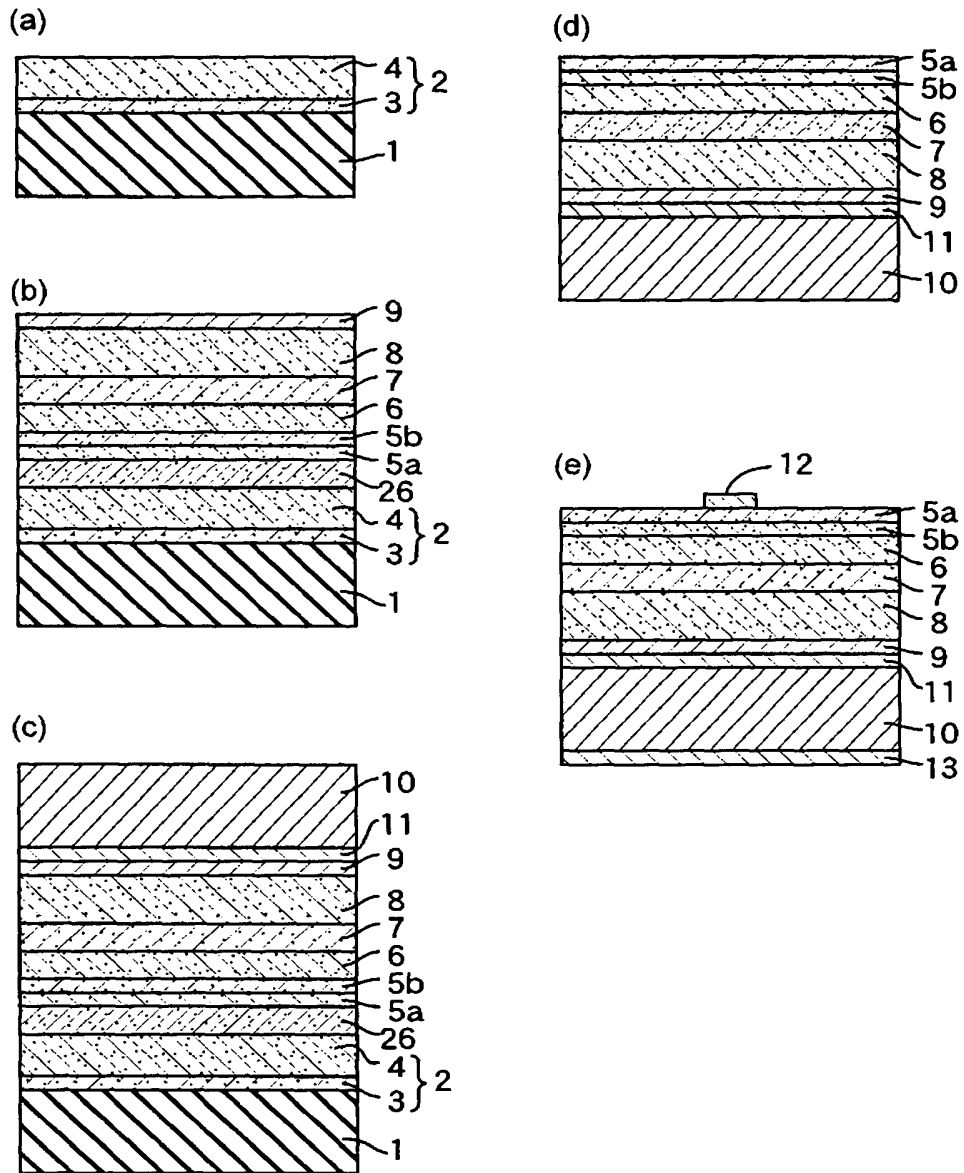
【図 8】



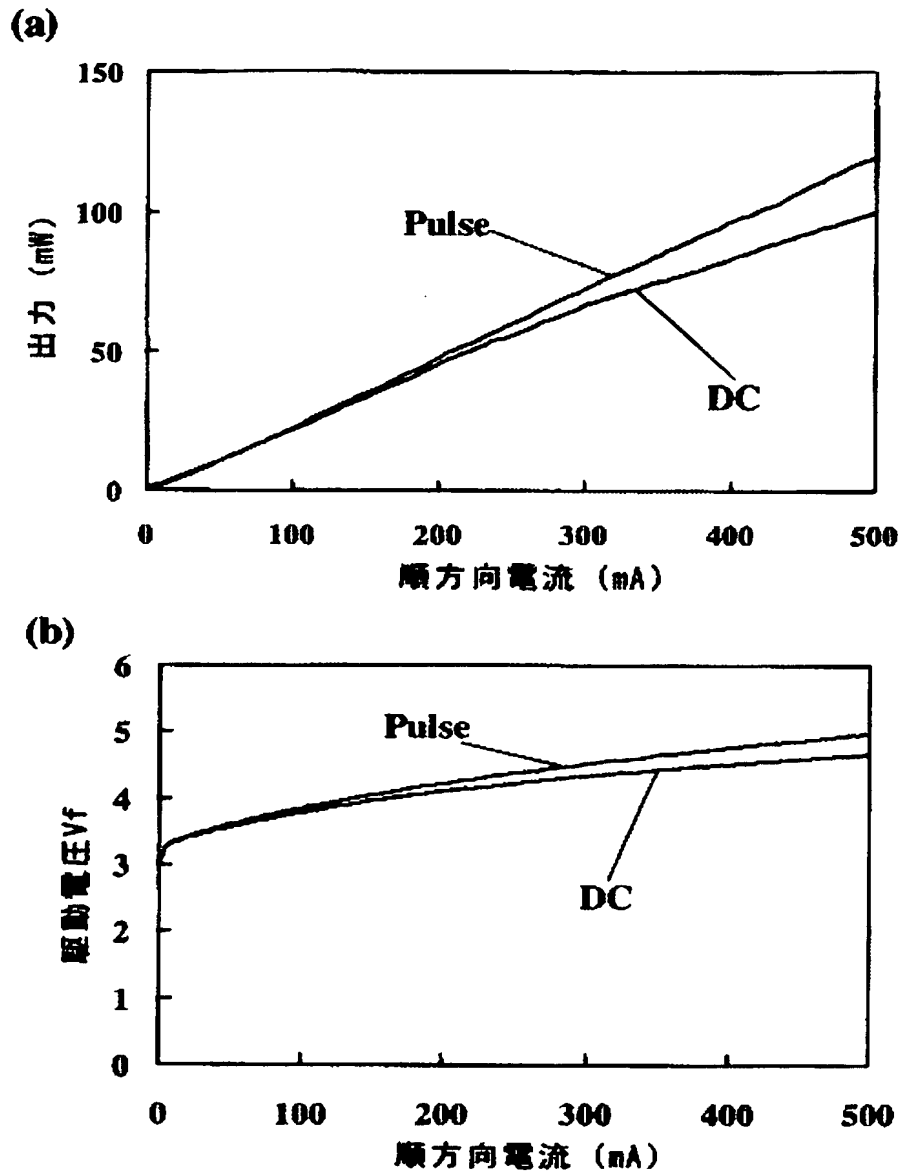
【図 9】



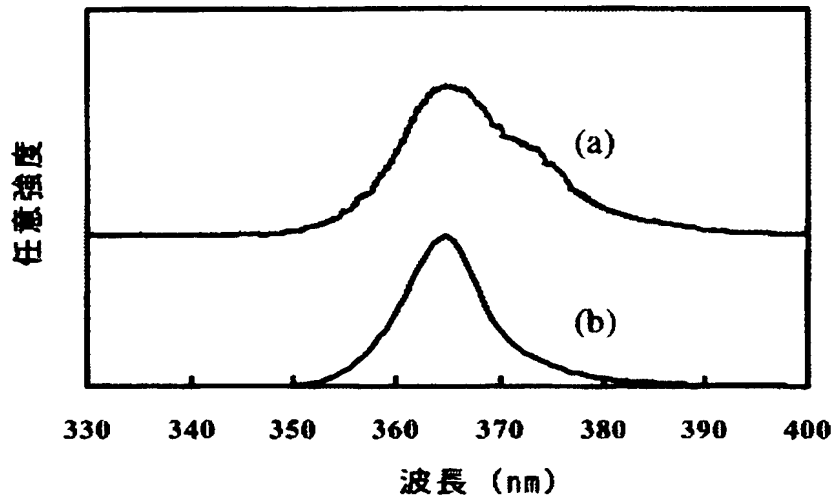
【図 10】



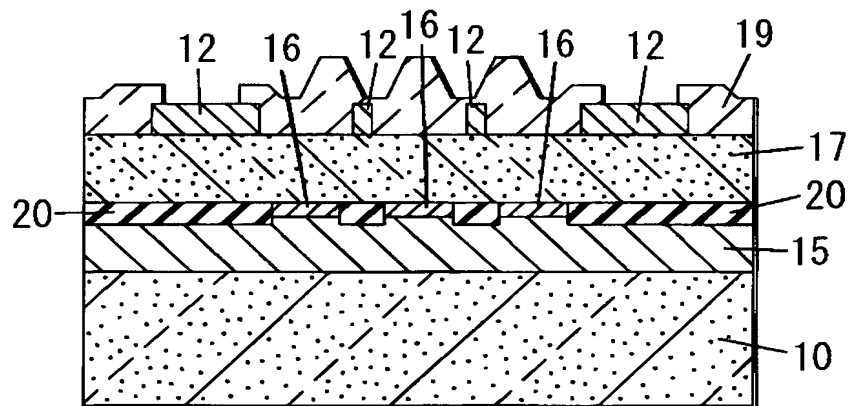
【図 11】



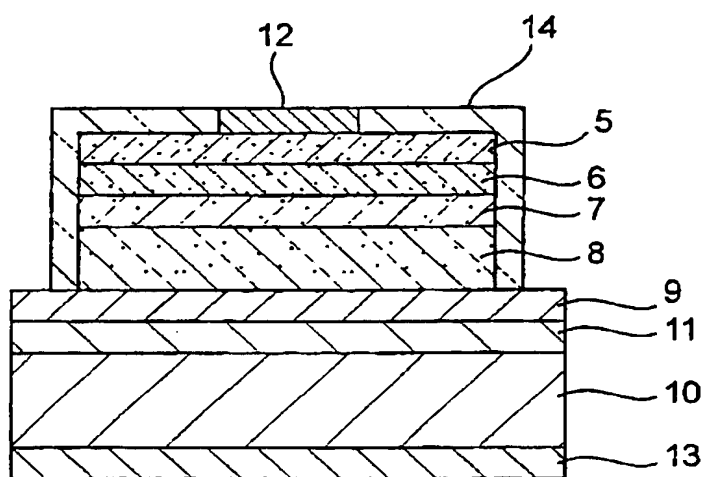
【図 12】



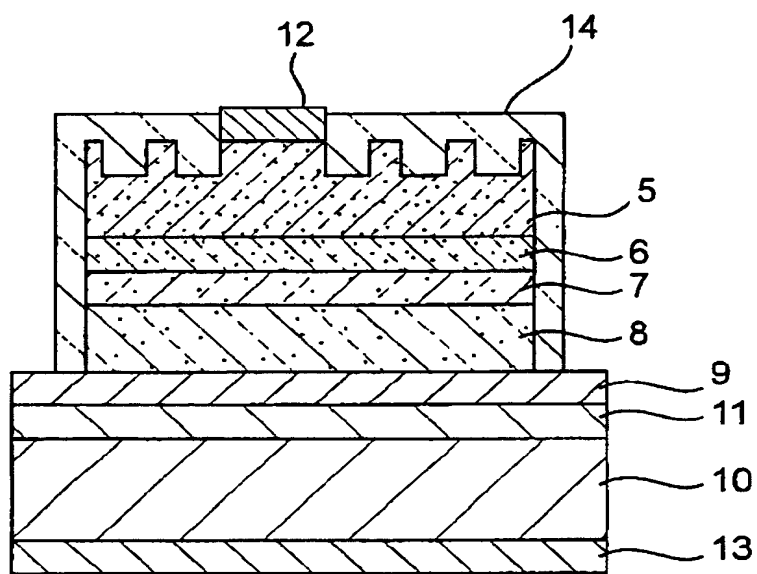
【図 13】



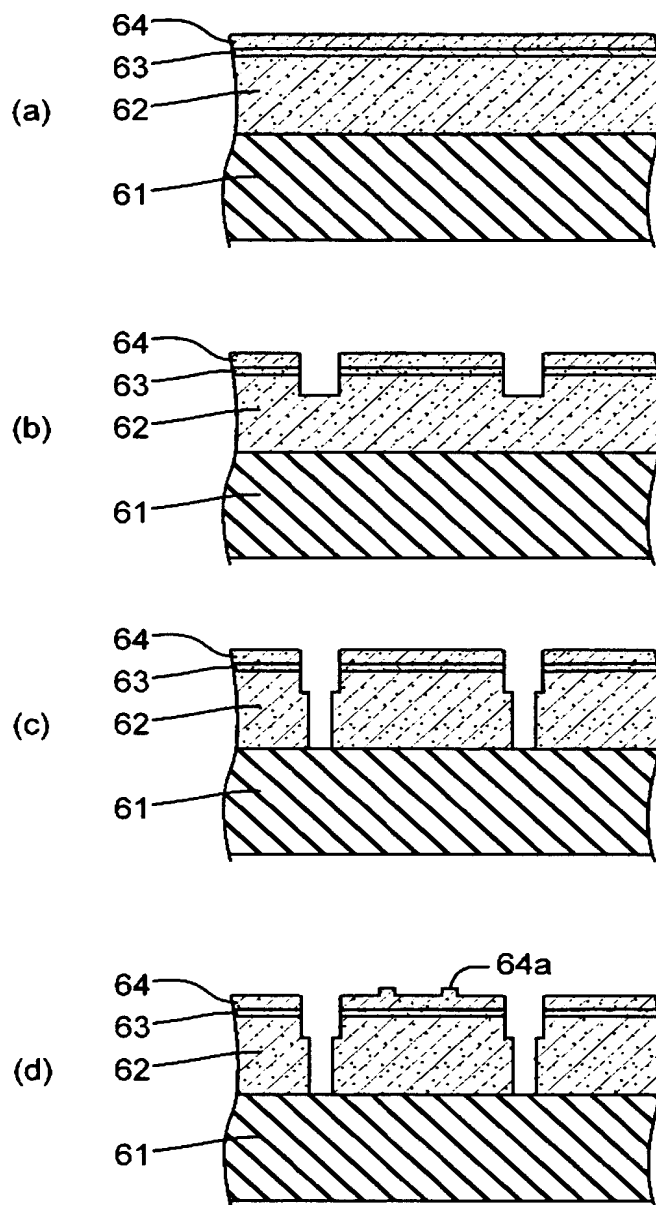
【図 14】



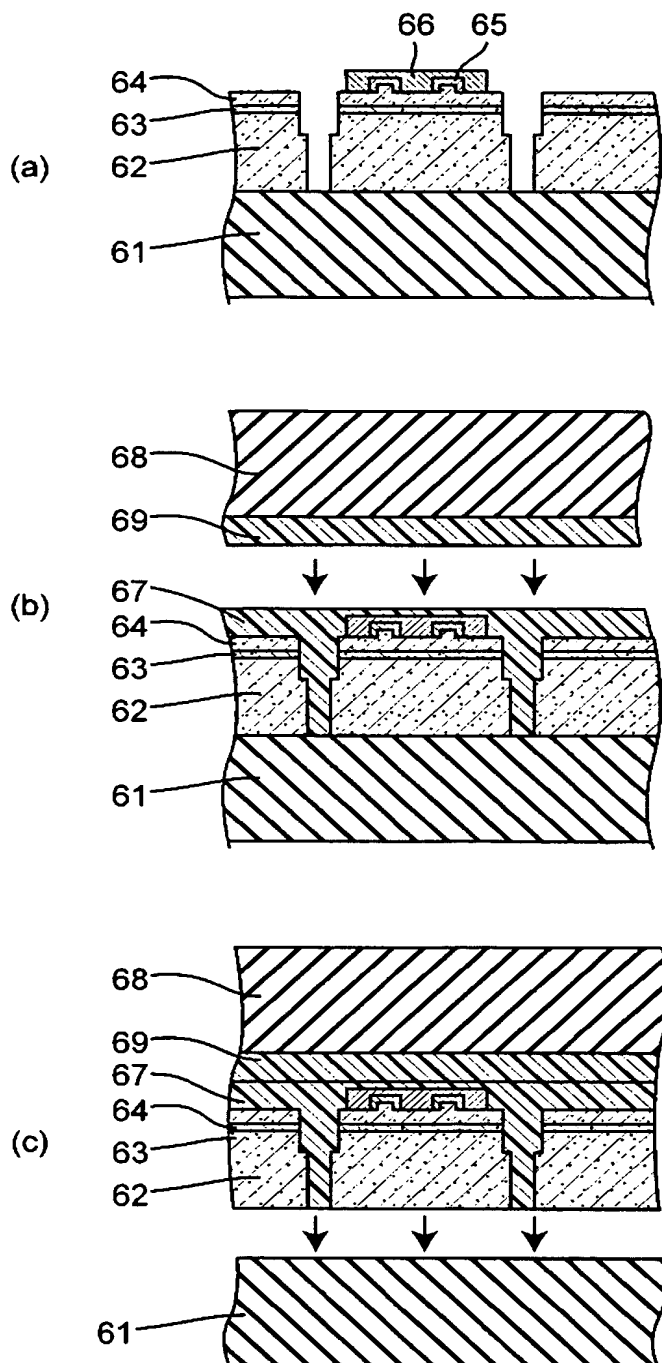
【図 15】



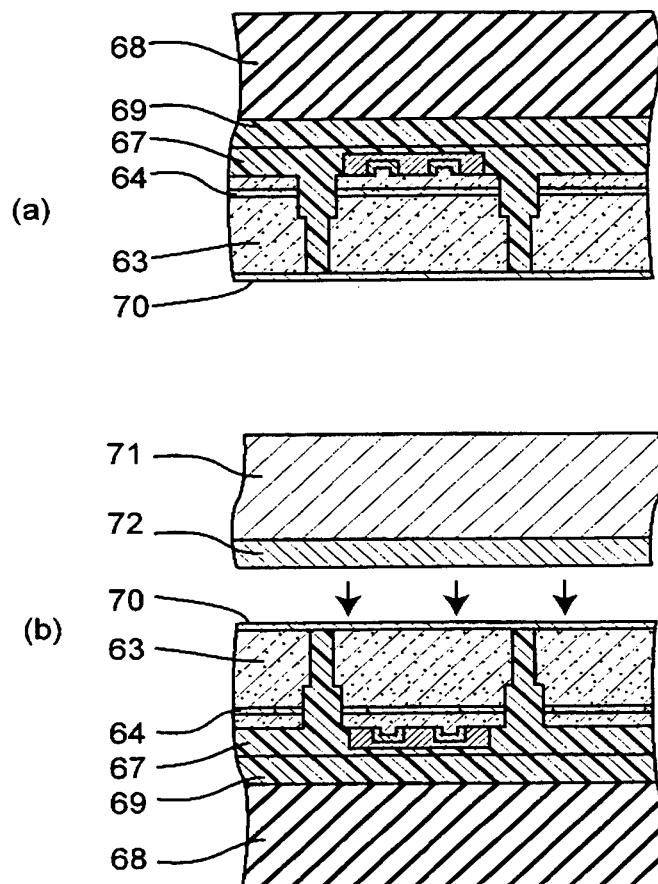
【図 16】



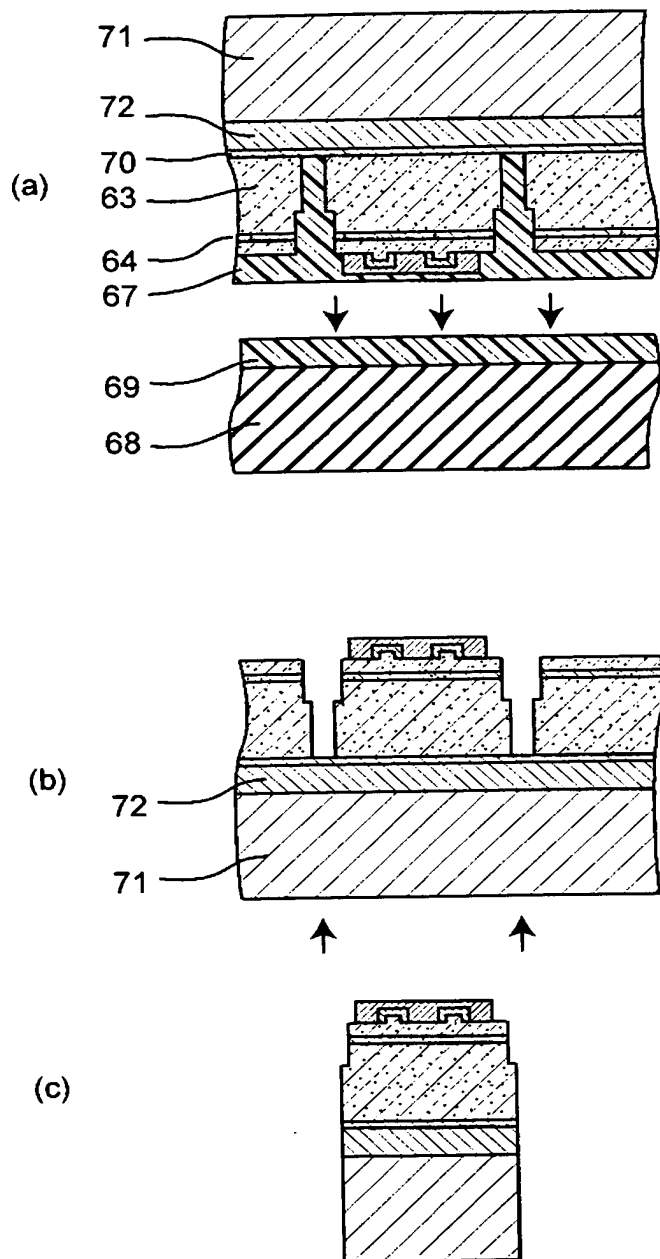
【図 17】



【図 18】

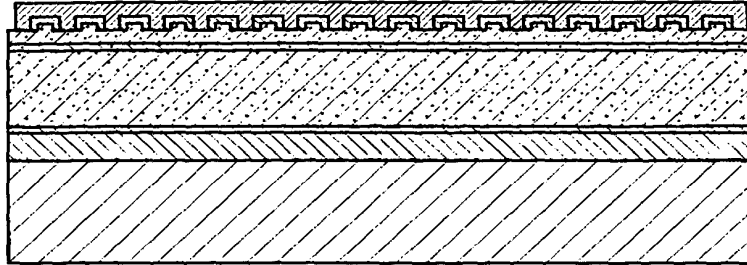


【図 19】

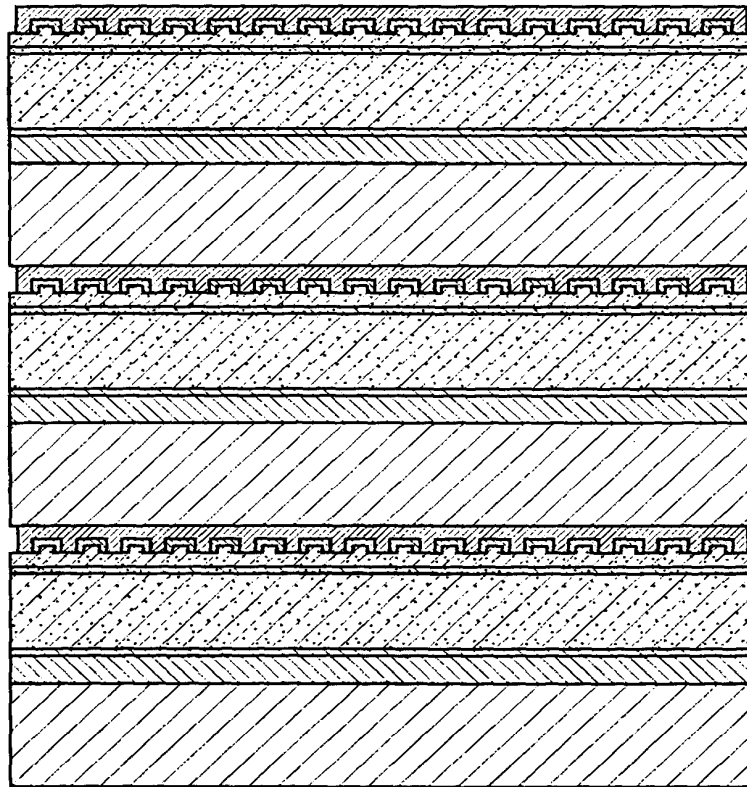


【図 20】

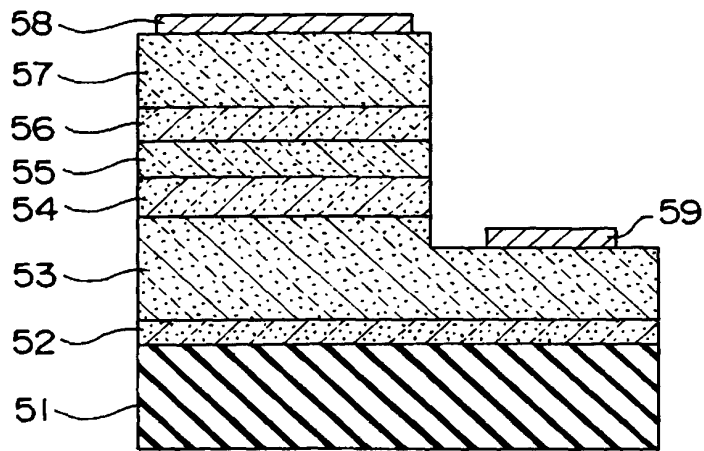
(a)



(b)



【図 21】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 対向電極構造を有する窒化物半導体素子及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 対向する二つの主面を有し、n型及びp型窒化物半導体層よりも大きな熱膨張係数を有する成長用基板1の一方の主面上に、少なくとも、n型窒化物半導体層2～5と、活性層6と、p型窒化物半導体層7～8と、を成長させて接合用積層体を形成する。次に、p型窒化物半導体層8の上に1層以上の金属層から成る第1の接合層9を設ける一方、対向する二つの主面を有し、n型及びp型窒化物半導体層よりも大きく、かつ上記成長用基板と同じか小さい熱膨張係数を有する支持基板10の一方の主面上に1層以上の金属層から成る第2の接合層11を設ける。次に、第1の接合層9と第2の接合層11とを対向させて、接合用積層体と支持基板10とを加熱圧接して接合する。その後、接合用積層体から成長用基板1を除去して、窒化物半導体素子を得る。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-190549
受付番号	50301105649
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 15 年 7 月 8 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000226057
【住所又は居所】	徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0
【氏名又は名称】	日亜化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】	100074354
【住所又は居所】	徳島県徳島市金沢 1 丁目 5 番 9 号
【氏名又は名称】	豊栖 康弘

【代理人】

【識別番号】	100091465
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP ビル 青山特許事務所
【氏名又は名称】	石井 久夫

特願 2 0 0 3 - 1 9 0 5 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 6 0 5 7]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 1 8 日
新規登録

住 所
氏 名

徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0
日亜化学工業株式会社